This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

WIDENER LIBRARY
HX HE1U Q

Digitized by Google

Sci 1300.5

HARVARD COLLEGE LIBRARY

BOUGHT FROM THE INCOME OF THE FUND
BEQUEATHED BY
PETER PAUL FRANCIS DEGRAND
(1787–1855)
OF BOSTON
FOR FRENCH WORKS AND PERIODICALS ON THE EXACT SCIENCES
AND ON CHEMISTRY, ASTRONOMY AND OTHER SCIENCES
APPLIED TO THE ARTS AND TO NAVIGATION

SCIENCE CENTER LIBRARY

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

RECUEIL

DES

TRAVAUX CHIMIQUES

DES

PAYS-BAS

et de la Belgique.

Digitized by Google

Digitized by Google

RECUEIL

DES

TRAVAUX CHIMIQUES

DES

PAYS-BAS ET DE LA BELGIQUE

PAR

MM. W. A. VAN DORP, A. P. N. FRANCHIMONT, S. HOOGEWERFF,
E. MULDER, G. J. W. BREMER, J. F. EYKMAN, A. F. HOLLEMAN,
C. A. LOBRY DE BRUYN, L. HENRY et W. SPRING

AVEC LA COLLABORATION DE

MM. L. ARONSTEIN, H. BEHRENS, H. ELION, H. J. HAMBURGER,
J. D. VAN DER PLAATS, P. VAN ROMBURGH, H. P. WIJSMAN Jr., E. COHEN,
W. STORTENBEKER, H. C. WIND, E. BOURGEOIS,
P. HENRY, A. JORISSEN et J. KRUTWIG.

TOME XX.
(2e Série T. V)

LEIDE
A. W. SIJTHOFF, Editeur
1901.

Digitized by Google

Sci 1300.5

HARVARD COLLEGE
MAY 16 1917
LIBRARY

Degrand fund

Digitized by Google

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur l'alternance de volatilité dans la série des diamines normales et primaires $(H_2N)CH_2-(CH_2)_n-CH_2(NH_2)$ [1],

PAR M. LOUIS HENRY.

C'est assurément un fait étrange et par conséquent remarquable que la relation, constatée dans diverses séries de composés carbonés homologues, entre certaines propriétés et la nature, paire ou impaire, du nombre des atomes de carbone C_n existant dans la molécule aux divers étages de ces séries de carburation.

Dans cet ordre d'idées, j'ai fait connaître précédemment [2]) l'alternance de volatilité qui existe dans la série des chlorures des acides gras $C_nH_{2n+1}-COCl$. La volatilité est une propriété habituellement d'allure régulière. On n'avait jusque-là constaté, en ce qui la concerne, aucun exemple de ce genre de variation.

[1]) Extrait des Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), N°. 11, pp. 795—803, 1900.

[2]) Ce Recueil T. XVIII, p. 247 (année 1899).

Digitized by Google

Je viens en faire connaître aujourd'hui un second qui, pour être moins étendu, ne me paraît pas moins intéressant. Il s'agit des diamines biprimaires et normales $(H_2N)CH_2-(CH_2)_n-CH_2(NH_2)$ depuis le terme C_2 jusqu'au terme C_5 inclus.

Dans la série des monoamines correspondantes $C_nH_{2n+1}-CH_2(NH_2)$, on constate, en ce qui concerne la volatilité, une grande régularité. Soit qu'on les compare aux hydrocarbures de même carburation, soit qu'on les compare entre elles, leur point d'ébullition va en s'élevant progressivement. La différence entre les points d'ébullition de deux termes voisins C_n et C_{n+1} va en diminuant à mesure que l'on s'éléve dans l'échelle de carburation. Là est la régularité. Il en doit être ainsi. La différence constante, 14, entre les poids moléculaires de deux termes voisins, représente une fraction du poids moléculaire d'un composé d'autant plus faible que celui-ci est lui-même plus considérable.

Les tableaux suivants font apparaître ces relations:

A. — *Hydrocarbures et monoamines.*

H_3C-CH_3	Eb.	$-85°$	$+104°$
$(H_2N)CH_2-CH_3$		$+19°$	
$H_3C-CH_2-CH_3$		$-40°$	$+89°$
$(H_2N)CH_2-CH_2-CH_3$		$+49°$	
$H_3C-(CH_2)_2-CH_3$		$+1°$	$+75°$
$(H_2N)CH_2-(CH_2)_2-CH_3$		$+76°$	
$H_3C-(CH_2)_3-CH_3$		$+37°$	$66°$
$(H_2N)CH_2-(CH_2)_3-CH_3$		$+103°$	

B. — *Monoamines entre elles.*

$(H_2N)CH_2-CH_3$	Eb.	$+19°$	$30°$
$(H_2N)CH_2-CH_2-CH_3$		$+49°$	$27°$
$(H_2N)CH_2-(CH_2)_2-CH_3$		$+76°$	$27°$
$(H_2N)CH_2-(CH_2)_3-CH_3$		$+103°$	

Groupe pair.

C_2 . . . $(NH_2)C_2H_5$	Eb.	$19°$	$57°$
C_4 . . . $(NH_2)C_4C_9$		$76°$	

Digitized by Google

Groupe impair.

C_3 . . . $(NH_2)C_3H_7$	Eb.	49°		54°
C_5 . . . $(NH_2)C_5H_{11}$		103°		

Il n'en est pas tout à fait ainsi dans le groupe des diamines normales et biprimaires C_2 à C_5.

Une régularité générale, quant à la volatilité, s'observe dans ce groupe alors que l'on en compare les termes aux hydrocarbures correspondants:

H_6C_2	Eb.	— 85°	201°	26°
$H_4C_2(NH_2)_2$		+ 116°		
H_8C_3		— 40°	175°	16°
$H_6C_3(NH_2)_2$		+ 135°		
$H_{10}C_4$		+ 1°	159°	17°
$H_8C_4(NH_2)_2$		+ 160°		
$H_{12}C_5$		37°	124°	
$H_{10}C_5(NH_2)_2$		179°		

Le remplacement de H_2 dans le système terminal H_3C.. CH_3 par $2(-NH_2)$ pour constituer le système terminal nouveau $(H_2N)CH_2 \ldots CH_2(NH_2)$ détermine à chaque étage une élévation considérable dans le point d'ébullition de l'hydrocarbure; celle-ci va en diminuant à mesure que l'on s'élève plus haut dans l'échelle de carburation. Là est la régularité.

Si l'on compare les diamines entre elles, on constate que leurs points d'ébullition vont en s'élevant graduellement depuis l'étage C_2 jusqu'à l'étage C_5, mais la différence que l'on constate entre deux termes voisins C_n et C_{n+1} est d'un tout autre genre que celle qui existe entre les termes également carbonés dans le groupe des monoamines.

Monoamines.				Diamines.			
$H_5C_2-NH_2$	Eb. 19°	30°		$H_4C_2-(NH_2)_2$	Eb. 116°	19°	
$H_7C_3-NH_2$	49°	27°		$H_6C_3-(NH_2)_2$	135°	25°	
$H_9C_4-NH_2$	76°	27°		$H_8C_4-(NH_2)_2$	160° [1])	19°	
$H_{11}C_5-NH_5$	103°			$(H_{10}C_5)-(NH_2)_2$	179°		

[1]) Desséchée par le sodium. Voir P. J. Dekkers, Ce Recueil T. IX, p. 95 (année 1890).

Digitized by Google

Dans le groupe des diamines, cette différence est de nature diverse et cette diversité est alternante. Entre un terme pair et le terme impair suivant, elle est moins considérable qu'entre celui-ci et le terme pair qui le suit immédiatement. Cette variation alternante est régulière dans sa valeur. Il résulte de là que la différence entre deux termes équidistants, séparés par $2 - CH_2$, est identique, qu'ils soient d'ailleurs pairs ou impairs.

Série paire.			Série impaire.		
$H_4C_2 - (NH_2)_2$	Eb. 116°	44°	$H_6C_3 - (HN_2)_2$	Eb. 135°	44°
$H_8C_4 - (NH_2)_2$	160°		$H_{10}C_5 - (NH_2)_2$	179°	

Cette variation alternante et régulière dans les points d'ébullition des diamines normales et primaires se traduit par des différences de volatilité fort notables entre étages voisins, alors que l'on compare ces divers groupes de composés, hydrocarbures, monoamines et diamines, entre eux.

a. *Monoamines et diamines.*

$H_5C_2 - (NH_2)$	Eb. 19°	97°		
$H_4C_2 - (NH_2)_2$	116°			
			— 11°	
$H_7C_3 - (NH_2)$	49°	86°		
$H_6C_3 - (NH_2)_2$	135°			
				2°
$H_9C_4 - (NH_2)$	76°	84°		
$H_8C_4 - (NH_2)_2$	160°			
			— 8°	
$H_{11}C_5 - (NH_2)$	103°	76°		
$H_{10}C_5 - (NH_2)_2$	179°			

b. *Hydrocarbures, mono- et diamines.*

H_6C_2	Eb. — 85°			
		+ 104°		
$H_5C_2 - NH_2$	+ 19°		— 7°	
		+ 97°		
$H_4C_2 - (NH_2)_2$	+ 116°			
H_8C_3	— 40°			
		+ 89°		
$H_7C_3 - NH_2$	+ 49°		— 3°	
		+ 86°		
$H_6C_3 - (NH_2)_2$	+ 135°			

Digitized by Google

b. *Hydrocarbures, mono- et diamines* (suite).

$H_{10}C_4$	Eb.	+ 1°		
$H_9H_4 - NH_2$		+ 76°	+ 75°	— 7°
$H_8C_4 - (NH_2)_2$		+ 160°	+ 84°	
$H_{12}C_5$		+ 37°		
$H_{11}C_5 - NH_2$		+ 103°	+ 66°	+ 10°
$H_{10}C_5 - (NH_2)_2$		+ 179°	+ 76°	

On voit ainsi que la seconde substitution de NH_2 à H exerce sur la volatilité une influence différente de la première, et que la différence qui les sépare sous ce rapport est fort différente de valeur aux divers étages C_2, C_3, C_4 et C_5.

Pour bien apprécier ce que présente de spécial, au point de vue de la volatilité, le groupe des diamines normales biprimaires $C_2 - C_5$, il faudrait pouvoir mettre en regard et le comparer avec un autre groupe de dérivés biprimaires et normaux $XCH_2 - (CH_2)_n - CH_2X$. Malheureusement, il n'en existe pas, du moins je n'en connais aucun constitué aussi de quatre termes à points d'ébullition exactement déterminés. A défaut d'autres, on peut faire état du groupe des paraffines normales $CH_3 - (CH_2)_2 - CH_3$ des étages C_4 à C_7 qui représentent les dérivés biméthylés terminaux des paraffines, normales également, des étages C_2 à C_5.

Représentons $-CH_3$ par Me, un hydrocarbure $CH_3 - CH_2 - (CH_2)_n - CH_2 - CH_3$ devient $(Me)CH_2 - (CH_2)_n - CH_2(Me)$.

Ainsi s'établit la série suivante:

C_2)	$(Me)CH_2 - CH_2(Me)$	Eb. 1°		
C_3)	$(Me)CH_2 - CH_2 - CH_2(Me)$	37°	36°	— 4°
C_4)	$(Me)CH_2 - (CH_2)_2 - CH_2(Me)$	69°	32°	— 3°
C_5)	$(Me)CH_2 - (CH_2)_3 - CH_2(Me)$	98°	29°	

Digitized by Google

Série paire $C_2 - C_4$.			Série impaire $C_3 - C_5$.		
$C_2H_4 - (Me)_2$	Éb. 1°	68°	$C_3H_6 - (Me)_2$	Éb. 37°	61°
$C_4H_6 - (Me)_2$.	69°		$C_5H_{10} - (Me)_2$	98°	

Tout ici se présente dans l'ordre ordinaire comme dans le groupe des monoamines normales.

On se demandera évidemment ce qu'il en est de la volatilité dans la série des diamines du genre que je viens d'examiner, au delà de l'étage C_5.

Les éléments manquent aujourd'hui pour résoudre cette question d'une manière certaine. Le terme en C_7, l'heptaméthylènediamine $(NH_2)CH_2 - (CH_2)_5 - CH_2(NH_2)$, manque absolument; le terme en C_6, l'hexaméthylènediamine $(NH_2)CH_2 - (CH_2)_4 - CH_2(NH_2)$, a été signalé et décrit d'une manière sommaire. Il est permis d'admettre que le point d'ébullition 193°—195° qui lui a été assigné manque d'une suffisante exactitude.

Le terme en C_{10}, la décaméthylènediamine $(NH_2)CH_2 - (CH_2)_8 - CH_2(NH_2)$, a été signalé également, mais on n'indique pas son point d'ébullition sous la pression ordinaire. Il ne reste pour asseoir quelques conjectures que les termes en C_8 et en C_9, l'octo- et la nonométhylènediamine, $(NH_2)CH_2 - (CH_2)_6 - CH_2(NH_2)$ et $(NH_2)CH_2 - (CH_2)_7 - CH_2(NH_2)$, auxquelles on assigne comme points d'ébullition, sous la pression ordinaire, respectivement 239° et 258° [1]). On voit que c'est à peu près la différence que l'on constate entre C_2 et C_3 et entre C_4 et C_5. Cette différence, 20°, peut paraître cependant très forte eu égard à celle que l'on constate aux étages beaucoup inférieurs $C_2 - C_3$ et $C_4 - C_5$. Quoi qu'il en soit, on constate dans les séries paires et impaires, de C_4 à C_8 et de C_5 à C_9, pour deux fois dans chacune d'elles, le système $- H_2C - CH_2 -$ des différences concordantes

---

[1]) Ces chiffres sont extraits de V. v. Richter—Anschütz (Organische Chemie, 9e édition, t. I, p. 347 [année 1900], où se trouvent consignées toutes les autres indications.

Digitized by Google

Série paire.			Série impaire.		
$H_8\ C_4 - (NH_2)_2$	Éb. 160°	78°	$H_{10}\ C_5 - (NH_2)_2$	Éb. 179°	79°
$H_{16}\ C_8 - (NH_2)_2$	238°		$H_{18}\ C_9 - (NH_2)_2$	258°	

Ce qui correspond pour chaque système $H_2C - CH_2$ ajouté, en moyenne à 39° et 39°,5, au lieu de 44°, différence constatée entre C_2 et C_4, C_3 et C_5.

Cela étant, il est permis de conclure, comme fait vraisemblable, qu'aux étages supérieurs $C_6 - C_{10}$ existent des relations de volatilité analogues à celles constatées aux étages $C_2 - C_5$, à cette différence près que les modules 19 et 25 sont légèrement atténués.

Digitized by Google

Sur les amino-alcools.[1])

PAR *M.* LOUIS HENRY.

On sait que le caractère alcool subit, dans son intensité, une modification plus ou moins profonde par la présence dans la molécule, dans certaines conditions de voisinage, de radicaux ou groupements négatifs, tels que Cl, Br, I, $-OH$, $-CN$, $OC-OH$, etc.

On peut se demander ce qu'il en est de l'influence exercée par des groupements positifs, tels que $-HN_2$, $>NH$, etc.

Dans la question générale de la solidarité fonctionnelle dans les composés carbonés, cette question spéciale est assurément d'un haut intérêt.

Avant d'en aborder l'étude au point de vue objectif, la première chose à réaliser est évidemment de constituer le matériel expérimental. Or, en fait d'amines-alcools utilisables, on ne possède guère jusqu'ici que l'éthanolamine de M. KNORR [2]) $(HO)CH_2-CH_2(NH_2)$; mais on ne connaît,

---

[1]) Extrait des Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), n°. 8, pp. 584—606, 1900.

[2]) Ber. d. D. ch. G. T. XXX, p. 909 (année 1897).

Digitized by Google

que je sache, aucun composé de ce genre où les complexes alcool $HO-\underset{|}{C}$ et amine $H_2N-\underset{|}{C}$ sont séparés, dans la molécule, par un ou plusieurs atomes de carbone intercalaires.

Le problème de la solidarité fonctionnelle, en ce qui concerne les radicaux $-OH$ et $-NH_2$, ne pourrait donc être à présent qu'incomplètement résolu.

C'est ainsi que j'ai été amené à m'occuper des alcools-amines.

On peut obtenir des alcools-amines par deux méthodes générales distinctes:

1°. A l'aide de l'ammoniaque elle-même, en introduisant dans une molécule carbonée le groupement amidogène $-NH_2$.

En réalité, on fait agir l'ammoniaque:

a) Soit sur les éthers haloïdes incomplets des alcools polyatomiques, glycols, etc., tels que $(HO)CH_2-CH_2Cl$, etc.;

b) Soit sur les anhydrides ou éthers simples des glycols, etc., tels que l'oxyde d'éthylène $\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!O$, de propylène $\begin{matrix} H_3C-CH \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O$, etc.

Ces réactions ont été imaginées par Wurtz dans le cours de ses mémorables recherches sur les glycols. Elles ont été remises en œuvre dans ces derniers temps par L. Knorr. On sait avec quel succès.

Dans l'un et l'autre cas, la réaction de l'ammoniaque s'exerçant, non seulement sur une, mais sur deux ou sur trois molécules du composé carboné, détermine la formation, à côté d'un composé amidé $C-NH_2$, de composés imidé $\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\!\!>\!NH$ et nitrilé $\begin{matrix} C \\ C \\ C \end{matrix}\!\!\equiv\!N$.

La séparation de ces divers produits est parfois peu

Digitized by Google

aisée. C'est le seul désavantage de cette méthode, si importante d'ailleurs au point de vue pratique[1]).

2° En transformant en amidogène — NH_2 un radical ou groupement azoté existant déjà dans la molécule. C'est en réalité l'hydrogénation:

a) Soit des nitriles-alcools $N\overset{|}{\underset{|}{C}}-..C(OH)$;

b) Soit des alcools nitrés $(NO_2)\overset{|}{\underset{|}{C}}-..-\overset{|}{\underset{|}{C}}(OH)$.

Il est à désirer que cette méthode générale de production soit rendue pratique; elle a l'avantage de fournir exclusivement des dérivés amidés $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-NH_2$.

Ce sont ces deux dernières réactions qui ont fait l'objet de mes investigations, dans le cours de mes recherches sur les nitriles-alcools et sur les alcools nitrés.

A. — *Hydrogénation des nitriles-alcools.*

J'ai hydrogéné l'alcool cyano-propylique normal $CN-CH_2-CH_2-CH_2(OH)$ que j'ai fait connaître précédemment[2]).

---

[1]) On évite cet inconvénient en faisant usage, au lieu de l'ammoniaque elle-même, d'un dérivé imidé $HN=C_n$ renfermant, fixé sur l'azote, un assemblage carboné facilement éliminable, tel qu'un radical d'acide. C'est ce qui a lieu dans la méthode de préparation des amines primaires proposée par M. S. Gabriel[1]): réaction des éthers haloïdes sur les dérivés potassique ou sodique de la phtalimide. Il est à regretter que cette réaction ne soit pas plus aisée à réaliser et nécessite une température relativement élevée. Peut-être d'autres imides acides pourraient-elles être plus avantageusement employées.

Au cours de ses recherches, M. S. Gabriel a fait connaître, à l'état de sels, diverses amines-alcools, notamment l'éthanol-amine, la propanol-amine biprimaire, etc.

[2]) Voir mon mémoire: Sur les nitriles alcools et leurs dérivés (Mém in-8° de l'Acad. roy. de Belgique, T. LVII, p. 68).

[1]) Ber. d. D. ch. G. T. XX, p. 2224, années 1887 et suivantes.

Digitized by Google

Diverses raisons me l'ont fait choisir comme premier objet de mes recherches. Je devais en obtenir un alcool amidé discontinu: la butanol-amine $(H_2N)CH_2-(CH_2)_2-CH_2(OH)$, que je pouvais espérer transformer en glycol succinique normal $(HO)CH_2-(CH_2)_2-CH_2(OH)$, composé que je m'efforce de préparer depuis longtemps. L'alcool cyano-propylique s'obtient d'ailleurs aisément en partant du chloro-bromure de triméthylène $ClCH_2-CH_2-CH_2Br$.

La méthode d'hydrogénation des nitriles[1]) la plus avantageuse paraît être celle de Ladenburg, action vive du sodium sur la dissolution du nitrile dans l'alcool absolu. C'est celle qui a été mise en pratique dans le cas présent: elle a donné des résultats satisfaisants.

Il est nécessaire d'employer un excès de sodium. On sature par l'acide chlorhydrique le liquide alcoolique. Il se

---

[1]) La transformation des nitriles $-CN$ en amines $H_2\underset{|}{C}-NH_2$, par hydrogénation, se réalise de diverses façons, suivant les conditions dans lesquelles l'hydrogène est formé. Celui-ci résulte en général de l'action de certains métaux sur des composés hydrogénés liquides. Ceux-ci peuvent être: *a*) acides, action du zinc sur HCl, H_2SO_4 étendus, etc.; *b*) ou bien neutres, action des métaux alcalins, comme tels ou à l'état d'amalgame, sur l'eau ou l'alcool; dans ce dernier cas, la liqueur devient alcaline et basique.

Les nitriles-alcools continus renfermant le système $NC-\hat{C}(OH)$, produits de la fixation de HCN sur les aldéhydes $-CH=O$ ou les acétones $>C=O$, se dédoublant aisément en leurs générateurs en présence des alcalis, ne peuvent évidemment être hydrogénés qu'en liqueur acide.

Des essais d'hydrogénation dans ces conditions sont entrepris dans mon laboratoire pour transformer divers nitriles-alcools continus en alcools-amines continus renfermant le système

$$H_2N-\underset{\underset{\underset{|}{}}{HC(OH)}}{CH_2} \quad \text{ou} \quad H_2N-\underset{\underset{\underset{\wedge}{}}{C(OH)}}{CH_2},$$

alcool primaire ou secondaire.

Digitized by Google

fait une précipitation de sel marin d'autant plus complète que la quantité d'eau introduite par HCl a été plus faible. L'alcool filtré retient en dissolution le chlorhydrate de l'amino-alcool. On chasse, autant que faire se peut, l'alcool par la distillation, et l'on dissout dans l'eau la masse restante, mélange des deux chlorures formés. On met en liberté par un alcali l'amino-alcool. Le carbonate potassique le fait sortir de sa solution aqueuse à l'état d'hydrate, sous forme de gouttelettes huileuses, assez épaisses. L'addition de l'alcool au liquide en facilite le rassemblement sous forme de couche surnageante. Après dessiccation à l'aide de K_2CO_3 fondu, on arrive aisément, par quelques distillations sous la pression ordinaire, ou sous pression raréfiée, après le départ de l'alcool, à obtenir un produit totalement anhydre, bouillant avec une remarquable fixité.

Le rendement de l'opération est d'environ le tiers du rendement théorique.

L'analyse de ce composé a fourni les résultats suivants:

Trouvé: C 54.03 N; 15.90, 15.73, 15.77.
Calculé pour $C_4H_{11}ON$: C 53.93; N 15.73.

La butanol-amine constitue un liquide incolore, quelque peu épais, d'une odeur fade, de marée, d'une saveur désagréable, douceâtre et brûlante à la fois.

Sa densité à 12° est égale à 0.967; elle bout fixe à 206° sous la pression de 776 millimètres, à 148° sous la pression de 148 millimètres et à 125° sous la pression de 34 millimètres.

Elle se dissout dans l'alcool, mais elle est insoluble dans l'éther, comme d'ailleurs l'éthanol-amine.

L'eau la dissout également, mais en s'y combinant et en la transformant, avec un dégagement de chaleur notable, en un hydrate $\left(C_4H_8 < \begin{matrix} OH \\ NH_3 \end{matrix}\right)OH$. Cet hydrate se sépare de l'eau sous forme d'huile surnageante par le carbonate bipotassique, mais pas par la potasse caustique.

Digitized by Google

La butanol-amine présente, vis-à-vis des papiers colorés et des acides, la réaction basique des amines.

Avec le réactif de Baumann—Schotten, elle se transforme en un dibenzoate $C_4H_8 < \begin{matrix} O(CO-C_6H_5) \\ NH(CO-C_6H_5) \end{matrix}$, qui se présente d'abord sous la forme d'un liquide épais, insoluble, qui se prend à la longue en petites aiguilles. Ce corps est soluble dans l'alcool, l'éther ordinaire et l'acétone; il fond à 58°. On y a trouvé 5.05 et 4.84 p. 100 d'azote; la formule en demande 4.71 p. 100.

La butanol-amine est fort hygroscopique. A l'air, elle en attire tout à la fois la vapeur d'eau et l'acide carbonique.

L'acide azoteux $ON(OH)$ — réaction du nitrite sodique sur son chlorhydrate — transforme la butanol amine en un glycol en C_4 de la formule $C_4H_8-(OH)_2$. Le rendement de l'opération s'est montré jusqu'ici peu avantageux. Ce glycol constitue un liquide plus ou moins épais, bouillant au delà de 220°. Je n'en ai pas eu jusqu'ici suffisamment à ma disposition pour m'édifier d'une manière certaine sur sa nature. Selon toutes les analogies, ce devrait être le glycol succinique normal ou tétraméthylénique $(HO)CH_2-(CH_2)_2-CH_2(OH)$, qui, selon toute probabilité, doit bouillir vers 235°—240° [1]). J'ai transformé, sous l'action directe de l'acide HBr, une certaine quantité de ce glycol en bibromure $C_4H_8Br_2$. Celui-ci ne m'a pas présenté un point de fusion fixe. Je tends à croire qu'à côté du composé biprimaire $BrCH_2-(CH_2)_2-CH_2Br$,

---

[1]) A l'étage C_4, les complexes $H_2\underset{|}{C}-OH$ et $-CN$ paraissent être équivalents au point de vue de la volatilité.

$CH_3-(CH_2)_2-CH_2(OH)$	Éb.	116°
$CH_3-(CH_2)_2-CN$		118°

L'alcool cyano-propylique normal et primaire bouillant à 238°—240°, le glycol succinique correspondant doit bouillir à peu près à la même température.

On sait d'ailleurs que le glycol malonique $(HO)CH_2-CH_2-CH_2-(OH)$ bout à 214°.

Digitized by Google

il renfermait une certaine quantité de composé primaire et secondaire $CH_2Br-CH_2-CHBr-CH_3$ et que, sous l'action de l'acide azoteux, la butanol-amine fournit les deux glycols correspondants. Je me propose d'examiner ce point d'une manière approfondie.

La butanol-amine se combine intensément avec le méthanal en solution aqueuse. Le carbonate potassique sépare de la solution aqueuse le produit formé sous forme d'huile surnageante. C'est le composé $H_2C<\begin{matrix}OH\\NH-C_4H_8(OH)\end{matrix}$.

B. — *Hydrogénation des alcools nitrés.*

Le plus aisé à obtenir des alcools nitrés est l'isopropanol mononitré $CH_3-CH(OH)-CH_2(NO_2)$, produit de la condensation du nitro-méthane H_3C-NO_2 avec l'éthanal $CH_3-CH=O$ [1]).

J'ai chargé un de mes élèves, M. Léon Peeters, d'en opérer la réduction. En suivant la méthode de Béchamp, — fer et acide acétique, — il est parvenu à transformer ce composé en isopropanol-amine $CH_3-CH(OH)-CH_2(NH_2)$, lequel constitue un liquide quelque peu épais, bouillant fixe à 160° sous la pression de 750 millimètres, toute la colonne mercurielle dans la vapeur. Je n'en dirai pas davantage sur ce composé, ayant l'intention de publier dans ce journal dans quelque temps le mémoire de M. Peeters.

J'ai fait réaliser en même temps, dans mon laboratoire, la réduction du nitro-éthanol $(HO)CH_2-CH_2(NO_2)$ [2]) par le même procédé. On a obtenu une certaine quantité

---

[1]) Voir ma notice, Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e sér., t. XXIX, p. 834 (année 1895).

[2]) Voir mon mémoire, Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3 sér., t. XXXIV, p. 548 (année 1897).

Digitized by Google

d'un liquide fortement basique, mais encore légèrement aqueux. N'en possédant pas suffisamment pour le livrer dans de bonnes conditions à la déshydratation, ce produit a été transformé directement, selon la méthode de Baumann-Schotten, en son benzoate. Après cristallisation, celui-ci fondait à 76° comme le dérivé bibenzoïque de l'éthanolamine de Knorr $C_2H_4 < \begin{matrix} NH(CO-C_6H_5) \\ O(CO-C_6H_5) \end{matrix}$. On y a trouvé 4.84 p. 100 d'azote; la formule en demande 4.71 p. 100

La méthode ancienne de Zinin, pour la réduction des dérivés nitrés — action de H_2S en présence de NH_3 ou des alcalis — paraît être tout à fait tombée en désuétude. Peut-être pourra-t-elle être fructueusement employée pour la transformation des alcools nitrés en leurs amines. Des expériences dans ce sens se poursuivent dans mon laboratoire.

C. — *Sur la volatilité des amino-alcools* [1]).

Il est intéressant d'examiner, au point de vue de leur volatilité, les amino-alcools. Il y a, dans ce fait, la preuve de l'influence exercée, sur les propriétés physiques de la molécule, par la réaction réciproque du fragment alcool et du fragment amine.

Je dois borner pour le moment cet examen aux amino-alcools continus, renfermant le système $(HO)-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-(NH_2)$. Alors que j'aurai mis au jour le propanolamine biprimaire $(HO)CH_2-CH_2-CH_2(NH_2)$, je pourrai, en y joignant la butanol-amine que je viens de faire connaître, m'occuper des amino-alcools discontinus $(HO)-\overset{|}{\underset{|}{C}}\ldots C_n\ldots\overset{|}{\underset{|}{C}}(NH_2)$.

---

[1]) Je m'occuperai, dans un prochain travail spécial, de la volatilité des composés amidés $-NH_2$ en général du groupe aliphatique.

Digitized by Google

J'ai en vue, pour le moment, dans ces considérations, l'amino-éthanol $(HO)CH_2-CH_2(NH_2)$, éb. 171°, de Knorr et son dérivé méthylique l'amino-isopropanol $CH_3-CH(OH)-CH_2(NH_2)$, éb. 160°, de M. L. Peters, que je viens de signaler en passant.

Le point d'ébullition de ces composés est relativement élevé. Il est notablement plus élevé que celui que l'on pourrait leur assigner, en tenant compte des relations de volatilité qui existent aux étages C_2 et C_3 entre les dérivés amidés d'une part H_2N-C et les dérivés hydroxylés $HO-C$, chlorhydriques $Cl-C$, éthers haloïdes et nitrés $(NO_2)-\underset{|}{C}$, simples, d'autre part.

a) Composés alcooliques ou hydroxylés.

Aux étages C_2 et C_3, le remplacement de $-OH$ par $-NH_2$ abaisse notablement le point d'ébullition dans les composés simples.

C_2)	$CH_3-CH_2(OH)$	Éb.	78°	−59°
	$CH_3-CH_2(NH_2)$		19°	
C_3)	$CH_3-CH_2-CH_2(OH)$		96°	−47°
	$CH_3-CH_2-CH_2(NH)$		49°	

Il n'en est pas ainsi dans les amino-alcools considérés par rapport aux glycols correspondants

C_2)	$(HO)CH_2-CH_2(OH)$	Éb.	196°	−25°
	$(HO)CH_2-CH_2(NH)_2$		171°	
C_3)	$H_3C-CH(OH)-CH_2(OH$		188°	−28°
	$H_3C-CH(OH)-CH_2(NH_2)$		160°	

b) Composés éthers haloïdes, chlorhydriques.

Dans les composés simples, le remplacement de Cl par $-NH_2$ n'élève guère le point d'ébullition.

C_2)	CH_3-CH_2Cl	Éb.	12°	+7°
	$CH_3-CH_2(NH_2)$		19°	
C_3)	$CH_3-CH_2-CH_2Cl$		46°	+3°
	$CH_3-CH_2-CH_2Cl$		49°	

L'élévation est beaucoup plus considérable, contrairement à ce qui devrait être, eu égard au poids moléculaire, dans

Digitized by Google

les amino-alcools considérés par rapport aux chlorhydrines correspondantes.

C_2)	$(HO)CH_2 - CH_2Cl$	Éb.	132°	+39°
	$(HO)CH_2 - CH_2(NH_2)$		171°	
C_3)	$H_3C - CH(OH) - CH_2Cl$		128°	+32°
	$H_3C - CH(OH) - CH_2(NH_2)$		160°	

c) Dérivés nitrés.

La transformation de $-NO_2$ en $-NH_2$ abaisse considérablement le point d'ébullition dans les composés simples.

C_2)	$CH_3 - CH_2(NO_2)$	Éb.	113°	−94°
	$CH_3 - CH_2(NH_2)$		19°	
C_3)	$CH_3 - CH_2 - CH_2(NO_2)$		130°	−81°
	$CH_3 - CH_2 - CH_2(NH_2)$		49°	

Il en est ici comme pour les dérivés hydroxylés. La transformation de $-NO_2$ en $-NH_2$ détermine un abaissement dans le point d'ébullition beaucoup moins considérable dans les nitro-alcools devenant amino-alcools.

C_2)	$(HO)CH_2 - CH_2(NO_2)$	Éb.	194°	−23°
	$(HO)CH_2 - CH_2(NH_2)$		171°	
C_3)	$CH_3 - CH(OH) - CH_2(NO_2)$		200°	−40°
	$CH_3 - CH(OH) - CH_2(NH_2)$		160°	

Quoique les amino-alcools soient intermédiaires entre les glycols et les diamines correspondantes, leur point d'ébullition est loin d'être la moyenne entre ceux de ces composés simples.

C_2)	$C_2H_4 - (OH)_2$	Éb.	196°	Moyenne 156°
	$C_2H_4 - (NH_2)_2$		116°	
	$C_2H_4 < {OH \atop NH_2}$		171°	
C_3)	$C_3H_6 - (OH)_2$		188°	Moyenne 153°
	$C_3H_6 - (NH_2)_2$		119°	
	$C_3H_6 < {OH \atop NH_2}$		160°	

Il en résulte que les deux substitutions de $-NH_2$ à $-OH$ des glycols sont loin d'être équivalentes au point de vue

Digitized by Google

de l'effet qui en résulte quant à l'abaissement du point d'ébullition; la seconde l'emporte de loin sur la première [1]).

C_2)	$C_2H_4\ (OH)_2$	Éb.	196°	25°
	$C_2H_4 < {OH \atop NH_2}$		171°	55°
	$C_2H_4 - (NH_2)_2$		116°	
C_3)	$C_3H_6 - (OH)_2$		188°	28°
	$C_3H_6 < {OH \atop NH_2}$		160°	41°
	$C_3H_6 - (NH_2)_2$		119°	

L'élévation relative du point d'ébullition des amino-alcools en C_2 et en C_3 devient plus remarquable encore si l'on considère quelle est la volatilité d'autres composés mixtes aux mêmes étages de carburation.

a) Dans le cas où les radicaux X et X′ sont équivalents de toute façon, la volatilité du mixte est précisément la moyenne de la volatilité des deux simples correspondants. Ainsi en est-il des éthers haloïdes mixtes.

C_2)	$C_2H_4Cl_2$	Éb.	84°	Moyenne 108°
	$C_2H_4Br_2$		132°	
	$C_2H_4 < {Cl \atop Br}$		108°	

[1]) Le fait que je viens de signaler en ce qui concerne la volatilité de l'éthanol-amine et du propanol-amine en tant que composés mixtes paraît d'autant plus remarquable que des différences d'un ordre précisément inverse existent aux mêmes étages C_2 et C_3 entre ce même radical — OH et le radical Cl des chlorhydrines.

C_2	$H_3C - CH_2(OH$	Éb.	78°	— 66°
	$H_3C - CH_2Cl$		12°	
	$(HO)CH_2 - CH_2(OH)$		196°	— 64°
	$(HO)CH_2 - CH_2 - Cl$		132°	
	$Cl - CH_2 - CH_2Cl$		84°	— 48°
C_3)	$H_3C - CH_2 - CH_2OH$		96°	— 50°
	$H_3C - CH_2 - CH_2Cl$		46°	
	$H_3C - CH(OH) - CH_3$		82°	— 46°
	$H_3C - CHCl - CH_3$		36°	
	$CH_3 - CH(OH) - CH_2(OH)$		188°	— 60°
	$CH_3 - CH(OH) - CH_2Cl$		128°	
	$CH_3 - CHCl - CH_2(OH$			— 30°
	$CH_3 - CHCl - CH_2Cl$		98°	

Digitized by Google

C_3)	$C_3H_6Cl_2$	98°	Moyenne 120°
	$C_3H_6Br_2$	142°	
	$C_3H_6 < {Cl \atop Br}$	120° [1])	

b) Alors que les radicaux X et X′, identiques en valence, sont fonctionnellement différents, le point d'ébullition du mixte est sensiblement moins élevé que la moyenne des points d'ébullition des simples correspondants. Ainsi en est-il des monochlorhydrines en C_2 et en C_3, composés continus.

C_2)	$C_2H_4-(OH)_2$	Éb. 196°	Moyenne 140°
	$C_2H_4-Cl_2$	84°	
	$C_2H_4 < {Cl \atop OH}$	132°	
C_3)	$C_3H_6-(OH)_2$	Éb. 188°	Moyenne 143°
	$C_3H_6-Cl_2$	98°	
	$C_3H_6 < {Cl \atop OH}$	128°	

J'attribue cette élévation relative du point d'ébullition des amino-alcools à une réaction combinative des composants alcool $(HO)-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$ et amine $(H_2N)-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$ [2]).

---

[1]) Les deux isomères $CH_3-CHCl-CH_2Br$ et $CH_3-CHBr-CH_2Cl$ ont sensiblement le même point d'ébullition.

[2]) Il est vraisemblable que cette réaction combinative s'établit, dans les cas présents, entre des composants alcools et amines de deux molécules distinctes, de manière à produire, en ce qui concerne l'éthanol-amine, le système bimoléculaire

$$\begin{array}{c} \quad\quad H_2\ H_2 \\ H_3N-C-C-O \\ \quad | \quad\quad\quad\quad | \\ \quad O-C-C-NH_3 \\ \quad\quad H_2\ H_2 \end{array}$$

Ainsi en est-il de l'éthérification interne des acides glycolique et lactique pour former la glycolide et la lactide.

$$\begin{array}{l} CH_3-CH-CO \\ \quad O < \quad\quad > O \\ \quad\quad CO-CH-CH_3 \end{array}$$

Digitized by Google

Cette réaction est une réalité expérimentale: j'ai constaté que les amines liquides, telles que la diéthyl-amine, l'isobutyl-amine, l'isoamyl-amine, la pipéridine, se dissolvent dans les alcools méthylique, éthylique, etc., en s'échauffant fort sensiblement [1]). Cette combinaison est d'ailleurs d'un genre fort relâché: la distillation permet en effet de séparer complètement l'amine de l'alcool, alors que ces composés ont un point d'ébullition notablement différent. Mais la combinaison amino-hydroxylée s'établit avec énergie et acquiert une grande stabilité, alors que le groupement alcool $H_2C(OH)$ d'un alcool-amine devient carboxyle $OC-OH$. Il est intéressant de comparer, sous ce rapport, l'éthanol-amine avec le glycocolle.

$(H_2N)CH_2-CH_2(OH)$	Liquide.	Éb. 171°
$(H_2N)CH_2-CO(OH)$	Solide, fusion vers	230°

La distance qui sépare physiquement ces composés est énorme. C'est, selon moi, un tort de donner, comme on le fait fort souvent encore, au glycocolle le nom d'acide acétamique ou amido-acétique et de lui en attribuer la formule. Le glycocolle est un sel et doublement un sel, ainsi que l'exprime la formule

$$\begin{array}{c} H_2\ \ O \\ H_3N-C-C-O \\ | \qquad\quad | \\ O-C-C-NH_3 \\ O\ \ H_2 \end{array} \quad \text{ou} \quad H_2C<\begin{array}{c} CO(OH)-H_2N \\ NH_2-(HO)OC \end{array}>CH_2$$ [2])

---

[1]) Cet échauffement est au maximum pour l'alcool méthylique H_3C-OH. Voici un cas particulier: 3 grammes d'alcool méthylique ont été mélangés avec 7 grammes de diéthyl-amine; le thermomètre, plongé dans le liquide, s'est élevé de 25° à 42°.

[2]) La molécule du glycocolle est totalement dissociée dans sa solution aqueuse: la moyenne de trois déterminations cryoscopiques concordantes est 76.12. La formule $(H_2N)CH_2-CO(OH)$ correspond à 75. Il en est de même de son isomère, la glycolamide $(HO)CH_2-OC(NH_2)$.

Digitized by Google

et comme le démontre si évidemment l'ensemble de ses propriétés physiques, chimiques et même organoleptiques.

J'ai constaté aussi que les amines liquides précédemment indiquées se dissolvent sans réaction sensible dans les éthers simples, comme l'éther ordinaire, et les éthers des acides, tels que l'éther acétique [1]).

On peut conclure de cette inertie que les rapports normaux de volatilité des composés éthers haloïdes avec les composés amidés correspondants, si gravement altérés par le voisinage d'un groupement hydroxylé $-\overset{|}{\underset{|}{C}}(OH)$, se rétabliront alors que celui-ci sera devenu groupement éthéré par la substitution à l'hydrogène d'un radical d'alcool CH_3, C_2H_5, etc.

Ainsi en est-il en effet de l'acétate d'éthyle monochloré par rapport à son dérivé amidé.

CH_3-CH_2Cl		Éb. 12°	+ 7°
$CH_3-CH_2(NH_2)$		19°	
$ClCH_2-CO(OC_2H_5)$	Liquide.	Éb. 143°	+ 6°
$(NH_2)-CH_2-CO(OC_2H_5)$	id.	149°	

Je présume qu'il en sera ainsi de l'éther monochloré primaire $ClCH_2-CH_2(OC_2H_5)$ vis-à-vis de son dérivé amidé $(NH_2)CH_2-CH_2(OC_2H_5)$. La différence de volatilité considérable que l'on observe dans le système

$ClCH_2-CH_2(OH)$	Éb. 132°	+ 39°
$(NH_2)CH_2-CH_2(OH)$	171°	

[1]) On sait que les amines se combinent avec l'eau pour former de véritables hydrates, $-NH(OH)$, ayant une composition et des propriétés bien déterminées. Voir ma notice: Sur les hydrates des alkylamines (Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e sér., t. XXVII, pp. 448 et suiv. [année 1894]). Cette fixation de l'eau $H-OH$ se fait plus énergiquement, en donnant lieu à un dégagement de chaleur notablement plus considérable que celui auquel donnent lieu les alcools $H-OC_nH_{2n+1}$, même le plus simple d'entre eux, $H-OCH_3$.

On voit par cet ensemble de faits que le pouvoir additionnel de N ne s'exerce que vis-à-vis de composés hydroxylés.

Digitized by Google

disparaîtra vraisemblablement dans le système éthyloxylé correspondant

$Cl\,CH_2 - CH_2(OC_2H_5)$ Éb. 108°
$(NH_2)CH_2 - CH_2(OC_2H_5)$ Éb. vers 115° probablement.

L'éther amidé $(NH_2)CH_2 - CH_2(OC_2H_5)$ est un composé encore inconnu pour le moment; j'espère l'obtenir par l'hydrogénation de l'acétonitrile éthyl-oxylé $CN - CH_2(OC_2H_5)$ que j'ai fait connaître autrefois [1]).

Il me paraît ressortir de cet ensemble de faits qu'aux étages C_2 et C_3, dans les conditions indiquées, le composant alcool ou hydroxylé exerce une influence sur le composant amine. Il serait intéressant de la préciser. Peut-être pourrait-on le faire en comparant les chaleurs de neutralisation des amino-alcools dont il a été question avec celles des amines simples correspondantes. Je suis au regret de n'être pas à même de réaliser ces déterminations thermiques.

D. — *Détermination de l'influence de* $-NH_2$ *sur le caractère alcool.*

Les méthodes actuelles de détermination de l'intensité du caractère alcool ne me paraissent pas applicables aux alcools-amines. Ces méthodes sont:

a) L'action de l'acide ou de l'anhydride acétique;

b) L'action du sodium.

Or le composant amine $(NH_2)CH_2$ est sensible à l'action de ces agents aussi bien que le composant alcool lui-même $(HO)\underset{|}{C}H_2$.

Il est donc nécessaire de s'adresser à une réaction

---

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 2e sér., t. XXXV, p. 214 année 1873).

Digitized by Google

susceptible d'affecter le composant alcool $\underset{|}{C}H_2(OH)$ exclusivement. En attendant que soit trouvé ce réactif nouveau, j'ai pensé que l'on pourrait utiliser, au lieu des alcools-amines proprement dits, leurs dérivés alkylés, renfermant à la place du radical amidogène lui-même, ses dérivés bisubstitués hydrocarbonés, tels que $-N(CH_3)_2$, $-N(C_2H_5)_2$; dans des composés alcools amidés bisubstitués de cette nature, tels que

$$(HO)H_2C-CH_2\left(N(CH_3)_2\right), \text{ etc.,}$$

le radical $HO-$ est seul susceptible d'être atteint soit par le sodium, soit par l'acide et l'anhydride acétiques.

La série de ces alcools-amines bisubstitués est aisée à constituer à partir de C_1 inclusivement.

Je ne crois pas inutile de rappeler que j'ai fait connaître, il y a quelques années, les termes en C_1,

$$H_2C<^{OH}_{N(CH_3)_2}, \qquad H_2C<^{OH}_{N(C_2H_5)_2}, \text{ etc.,}$$

produits de l'addition directe des amines bisubstituées au méthanal $H_2C=O$ aq. [1])

Quant aux dérivés polycarbonés $(HO)C-\ldots\ldots C-N(CH_3)_2$, etc., on peut les obtenir sans difficulté par la réaction des mêmes amines bisubstituées sur les éthers haloïdes incomplets des glycols, tels que $XCH_2-CH_2(OH)$, $XCH_2-CH_2-CH_2(OH)$, etc., ou sur certains anhydrides des glycols tels que

$$\underset{\underset{O}{\diagup\diagdown}}{H_2C-CH_2} \qquad \underset{\underset{O}{\diagup\diagdown}}{H_3C-CH-CH_2}, \text{ etc.}$$

N'étant pas outillé pour entreprendre l'étude thermique de la réaction du sodium sur des alcools-amines de cette sorte, j'avais proposé à M. Matignon de vouloir bien s'en

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e sér., T. XXVIII, pp. 335 et suiv.

Digitized by Google

charger. Ma proposition a été accueillie et, dans ce but, j'ai eu l'avantage de remettre à mon distingué collègue divers échantillons intéressants de composés de ce groupe de combinaisons à fonctions multiples.

L'influence du radical $-NH_2$ et de ses dérivés alkoylés est d'ailleurs un fait. Je l'ai fait connaître précédemment dans diverses notices insérées au Bulletin[1]), en ce qui concerne le système $C<^{HO}_{N}<$.

L'alcool amido-méthylique $H_2C<^{OH}_{NH_2}$ lui-même paraissant impossible à obtenir, la réaction de l'ammoniaque sur le méthanal étant totale et allant jusqu'à l'hexa-méthylène-amine $(H_2C)_6N_4$, j'ai examiné les dérivés alkoylés de ce composé, notamment les bisubstitués tels que $H_2C<^{OH}_{N(CH_3)_2}$, $H_2C<^{OH}_{N(C_5H_{10})}$, etc.

L'hydroxyle alcool est insensible, comme on sait, à l'action de l'acide cyanhydrique HCN, de l'ammoniaque et des amines, des dérivés nitrés aliphatiques, etc. Il n'en est plus ainsi dans les dérivés de l'alcool amido-méthylique $H_2C<^{OH}_{NH_2}$. L'hydroxyle réagit aisément avec ces divers composés, il s'élimine sous forme d'eau.

$$H_2C<^{OH}_{N(CH_3)_2} + HCN = \begin{matrix} NC \\ | \\ H_2C-N(CH_3)_2 \end{matrix} + H_2O$$

$$H_2C<^{OH}_{N(CH_3)_2} + HN(CH_3)_2 = H_2C<^{N(CH_3)_2}_{N(CH_3)_2} + H_2O.$$

$$\left(H_2C<^{OH}_{N(C_5H_{10})}\right)_3 + H_3C-NO_2 = (NO_2)C-\left(CH_2-N(C_5H_{10})\right)_3 + 3H_2O.$$

---

[1]) Voir les notices suivantes dans les Bulletins de l'Académie royale de Belgique:

a) Sur le caractère alcool dans les nitriles alcools et les amines alcools, 3e sér., T. XXVIII, p. 257 (1894);

b) Sur les dérivés alkylés de l'alcool amido-méthylique, 3e sér., T. XXVIII, p. 355 1894);

c) Sur la condensation des alcools alkyl-amido-méthyliques avec les paraffines nitrées, 3e sér., T. XXXII, p. 33 (1896).

Digitized by Google

La réaction de l'acide cyanhydrique constitue une véritable synthèse carbonée.

Habituellement l'influence réciproque des radicaux fonctionnels s'exerce encore alors qu'ils sont fixés sur des atomes de carbone distincts, mais immédiatement unis, dans le système $XC - CX'$. J'ai fait voir qu'il en est ainsi dans les amines-alcools continus $(H_2N)C - C(OH)$ au point de vue de la volatilité. J'ai des raisons de croire qu'il en est de même au point de vue chimique, en ce qui concerne le radical $-OH$, du moins quant à l'acide cyanhydrique. J'ai constaté, en effet, que HCN aqueux réagit avec échauffement sur l'alcool diéthyl-amido-éthylique $(HO)CH_2 - CH_2[N(C_2H_5)_2]$. Mais toute réaction cesse à l'étage C_4 dans le système $(H_2N)C - (CH_2)_2 - CH_2(OH)$ de la butanol-amine. Je reviendrai sur ce point dans une communication ultérieure.

E. — *Des oxydes glycoliques.*

J'ai attiré autrefois l'attention des chimistes sur deux types distincts d'oxydes glycoliques [1]): les oxydes continus, tels que

$$\begin{array}{c} H_2C - CH_2, \\ \diagdown\ \diagup \\ O \end{array}$$

et les oxydes discontinus, tels que

$$H_3C - \underbrace{CH - (CH_2)_2 - CH}_{O} - CH_3.$$

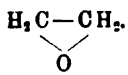
A l'aide de ces deux composés, j'ai fait voir la différence qui sépare ces deux types d'oxydes quant à l'action de PCl_5 et des hydracides halogénés.

---

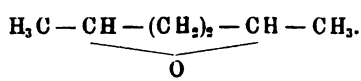
[1]) Annales de chimie et de physique (5), t. XXIX année 1883.

Digitized by Google

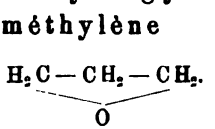
J'ajouterai aujourd'hui que des différences non moins considérables existent entre ces deux classes d'oxydes quant à l'action de l'ammoniaque et des amines. On sait combien est énergique l'action de ces composés sur l'oxyde d'éthylène



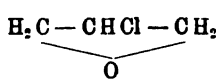
J'ai constaté leur inertie sur l'oxyde d'hexylène diallylique



Le plus simple des oxydes glycoliques discontinus est l'oxyde de triméthylène



Je regrette de ne pas l'avoir en ma possession pour constater comment il se comporte avec les réactifs ammoniacaux. Son inertie sur ceux-ci ne fait aucun doute pour moi, puisque son dérivé monochloré



est insensible à l'action de l'acide chlorhydrique [1]).

En terminant, je tiens à adresser tous mes remerciements à mon assistant M. Aug. De Wael pour la part qui lui revient dans la partie expérimentale de ce travail.

---

[1]) Voir Bigot, Annales de chimie et de physique (6), t. XXII, p. 468.

Digitized by Google

Sur l'acétone méthyl-éthylique $CH_3 - CO - CH_2 - CH_3$ [1]),

PAR M L. VAN REYMENANT.

L'acétone méthyl-éthylique $CH_3 - CH_2 - CO - CH_3$ renferme trois groupements hydrocarbonés d'ordres divers: un CH_2 et deux CH_3 inégalement placés vis-à-vis de $C = O$; à ce titre, elle offre un grand intérêt au point de vue de la solidarité fonctionnelle.

Elle a de plus l'avantage d'être aujourd'hui un produit commercial d'un prix peu élevé. J'en ai repris l'étude à l'invitation de M. le Professeur LOUIS HENRY.

J'ai consacré jusqu'ici à mes recherches au delà de 8 litres de ce composé. Le produit, tel qu'il m'a été fourni, était impur. Avant de le mettre en réaction, je l'ai traité par le K_2CO_3 fondu pour le déshydrater totalement. A la suite de distillations multiples, j'ai obtenu un produit qui bouillait à 78° — 79° sous la pression ordinaire.

La combustion a donné les résultats suivants:

0,1952 gr. subst. 0,4743 gr. CO_2; 0,2004 gr. subst. 0,4880 gr. CO_2

Trouvé: C 66.28, 66.43

Calculé pour C_4H_8O: C 66.67

---

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), n°. 9—10, pp. 724—744, 1900.

Digitized by Google

Ces dosages de carbone ont été faits par la voie humide selon la méthode de F. Fritsch[1]).

Avant de commencer, je rappellerai que l'acétone méthyl-éthylique a déjà fait l'objet d'un grand travail, en 1892, de la part de M. Vladesco, dans le laboratoire de Friedel[2]).

A. — *Dérivés de substitution.*

Action du chlore.

J'ai employé le chlore sous deux formes:

a) comme tel;

b) à l'état de chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2.

L'un et l'autre agissent avec une grande intensité. Aussi faut-il refroidir pendant tout le temps de l'opération. J'ai constaté que la lumière directe active considérablement l'action substituante du chlore.

Sur une molécule-gramme d'acétone, j'ai fait réagir une molécule-gramme de Cl libre ou une molécule-gramme de SO_2Cl_2. L'emploi de ce dernier composé offre cet avantage qu'il est plus aisé d'en déterminer la quantité réagissante qu'avec le Cl libre.

Le produit direct de la chloruration a été lavé plusieurs fois à l'eau, pour enlever l'acétone non transformée ainsi que l'HCl. Je l'ai ensuite desséché sur du $CaCl_2$ et soumis à la distillation fractionnée.

J'ai retiré ainsi, de 150 grammes d'acétone, les diverses portions suivantes:

De 90° à 112°.	17	grammes.
112° à 118°.	50	»
122° à 128°.	20	»
130° à 140°.	10	»
140° à 148°.	5	»

---

[1]) Liebig's Annalen der Chemie, t. CCXCIV, p. 79 (1896).

[2]) Bulletin de la Société chimique, t. XXXIX, p. 136.

Digitized by Google

En rectifiant ce qui passe de 112° à 118°, on obtient un produit bouillant fixe à 115°, température d'ébullition indiquée par M. Vladesco pour la méthyl-éthyl-acétone α chlorée C_4H_7OCl ou $CH_3-CHCl-CO-CH_3$.

Voici l'analyse qui a été faite de ce produit:

0.2072 gr., ont fourni 0.2731 gr. de AgCl; 0.1221 ont fourni 0.2010 gr. de CO_2;
Trouvé: Cl. 33.45, C 44.89.
Calculé pour C_4H_7OCl: Cl 33.33, C 45.08.

Lors de la rectification de la portion bouillant de 122° à 128°, j'ai recueilli ce qui passait de 124° à 125°. Le thermomètre étant stationnaire, on peut admettre que c'est un produit déterminé et spécial. En effet, les analyses dont les résultats suivent correspondent à la composition d'un dérivé monochloré de la formule C_4H_7ClO.

1.5045 gr. subst. 2.1128 gr. AgCl; 0.1026 gr. subst. 0.1386 AgCl.
0.1452 gr. subst. 0.2374 gr. CO_2; 0.1256 gr. subst. 0.2059 CO_2.
Trouvé: Cl 34.20, 33.46 C 44.99, 45.02.
Calculé pour C_4H_7ClO: Cl 33.33 C 45.08.

J'ai constaté que le résultat final de la chloruration est le même, que l'on emploie le Cl comme tel ou le SO^2Cl^2.

L'action du Cl se concentre donc autour du composant CO pour nous donner les deux dérivés monochlorés C_4H_7ClO

Primaire . . . . $CH_2Cl-CO-CH_2-CH_3$

et

Secondaire. . . . $CH_3-CO-CHCl-CH_3$

mais, en proportions inégales, le dérivé secondaire $>CHCl$ se forme de préférence et représente environ les deux tiers du produit.

On remarquera que ces deux dérivés isomères diffèrent au point de vue de la volatilité comme les chlorures de butyle normaux C_4H_9Cl primaire et secondaire

$CH_2Cl-CH_2-CH_2-CH_3$	Éb. 78°
$CH_3-CHCl-CH_2-CH_3$	68°

Je tiens à noter que le dérivé primaire a échappé à M. Vladesco.

Digitized by Google

Par contre, je ne suis pas parvenu, dans les conditions où je me suis placé, à obtenir le dérivé bisubstitué bouillant vers 160°, comme l'indique cet auteur.

La nature de ces deux dérivés se constate d'une manière évidente par les produits d'oxydation qu'ils fournissent sous l'action de l'acide azotique.

Le dérivé primaire fournit un corps solide blanc cristallin, bouillant à 187° et fusible à 63°, c'est-à-dire de l'acide monochloro-acétique.

Les dosages de Cl ont donné les résultats suivants:

0.6121 gr. subst. 0.9203 AgCl; 0.5981 subst. 0.9097 gr. AgCl.
Trouvé: Cl 37.60, 37.60.
Calculé pour $C_2H_3O_2Cl$: Cl 37.57.

Le dérivé secondaire $CH_3-CHCl-CO-CH_3$ fournit, au contraire, un liquide qui bout à 182°, l'acide propionique α chloré, dont les dosages de Cl ont fourni les chiffres suivants:

0.1243 gr. subst. 0.1660 gr. AgCl; 0.1579 gr. subst. 0.2099 gr. AgCl.
Trouvé: Cl 33.05, 32.89.
Calculé pour $C_3H_5O_2Cl$: Cl 32.72.

Voici la description de ces deux acétones monochlorées:

Le dérivé primaire $ClCH_2-CO-CH_2-CH_3$ bout à 125° sous pression de 756 millimètres.

Sa densité à l'état liquide à 13° est égale à 1.080.

L'indice de réfraction déterminé au moyen du réfractomètre de Pulfrich à 10° est égal à 1.42701.

Le pouvoir réfringent moléculaire a été trouvé 25.35 au lieu de 25.55, qui correspond à la formule.

La densité de vapeur a été déterminée selon la méthode de Hofmann;

0.0289 gr. subst. 752 m.m. pr. bar. 649 m.m. Hg soulevé. 108 m.m. tension de la vapeur. 63.5 c.c. vol. de la vap., 100° Temp.
Densité de vapeur trouvée 3.61 calculée 3.68.

Le dérivé secondaire $CH_3-CO-CHCl-CH_3$ bout à 115° sous la pression de 758 millimètres.

Digitized by Google

Sa densité à 0° est égale à 1.032. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 3.8; la densité calculée est 3.7.

Il se combine lentement avec le bisulfite de sodium pour former une combinaison cristalline. L'hydrogène naissant le ramène à l'état de méthyl-éthyl-cétone.

Action du brome.

Le brome réagit avec intensité sur l'acétone méthyl-éthylique.

On en laisse tomber dans le liquide bien refroidi une quantité équivalente à une molécule-gramme; le résultat est le même qu'avec le Cl. La bromuration se concentre aussi autour du composant $\overset{|}{\underset{|}{C}}=O$ pour former deux dérivés monobromés:

a) Un secondaire $CH_3-CHBr-CO-CH_3$ qui bout à 133°—134°;

b) Un primaire $CH_2Br-CO-CH_2-CH_3$ qui bout à 145°—146°.

Dosages de Br.

1°. Dérivé primaire:

0.1921 gr. subst. 0.2398 gr. HgBr; 0.2003 gr. subst. 0.2499 gr. HgBr.
Trouvé: Br 53.3, 53.15.
Calculé pour C_4H_7OBr: Br 52.98.

2°. Dérivé secondaire:

0.1852 gr. subst. 0.2310 gr. HgBr; 0.2049 gr. subst. 0.3422 gr. HgBr
Trouvé: Br 53.07, 53.02.
Calculé pour: C_4H_7OBr: Br 52.98.

Ce sont des liquides incolores quelque peu jaunâtres, alors qu'ils sont fraîchement distillés, mais fort altérables à la lumière, plus denses que l'eau et insolubles dans celle-ci.

Digitized by Google

Ces corps excitent fortement le larmoiement, ce qui rend leur maniement très pénible. Je ferai remarquer en passant que les dérivés secondaires CHX, chloré et bromé, piquent plus fortement que les dérivés primaires CH_2X correspondants.

Alcools cétoniques.

A ces dérivés haloïdes de substitution correspondent des alcools cétoniques:

a) Un alcool secondaire $CH_3—CH(OH)—CO—CH_3$ ou méthyl-acétyl-carbinol;

b) Un alcool primaire $CH_3—CH_2—CO—CH_2(OH)$ ou propionyl-carbinol.

Je me suis efforcé de les obtenir l'un et l'autre, car ces corps offrent un grand intérêt au point de vue de l'influence que le groupement $\overset{|}{\underset{|}{C}}=O$ exerce sur le chaînon voisin $CH_2—OH$ et $\overset{|}{\underset{|}{C}}H—OH'$.

Ces alcools cétoniques peuvent s'obtenir par deux méthodes diverses:

a) Par la saponification de leurs acétates. Ceux-ci résultent de l'action des acétones monochlorées sur l'acétate de potassium;

b) A l'aide des dérivés haloïdes de substitution de l'acétone que l'on décompose par l'eau seule ou par l'eau en présence des alcalis libres ou carbonates.

Je ferai d'abord connaître les acétates cétoniques. On les obtient l'un et l'autre par l'action des acétones monochlorées sur l'acétate de potassium dans l'alcool. On chauffe dans un appareil à reflux. Ce sont tous deux des liquides incolores d'une agréable odeur, un peu plus denses que l'eau et solubles dans celle-ci.

L'acétate $CH_3—CH(C_2H_3O_2)—CO—CH_3$, correspon-

Digitized by Google

dant au dérivé chloré secondaire, bout à 164° sous la pression ordinaire.

Sa densité à l'état liquide à 13° est égale à 1.027.

Le réfractomètre de PULFRICH a donné comme indice de réfraction à 13°,5: 1.4143 d'où la réfraction moléculaire a été trouvée 31.62, alors que calculée elle est égale à 31.61.

La densité de vapeur, déterminée par la méthode de HOFMANN, a donné les résultats suivants:

0.0394 gr. subst. 759 m.m. press. atm. 640 m.m. merc. soulevé. 65,7 cc. tension de la vapeur. 130° Temp.
Densité trouvée 4.0, calculée 4.4.

Les dosages de carbone ont donné des résultats concordants.

0.1046 gr. subst. 0.2136 gr. CO_2; 0.0952 gr. subst. 0.1931 gr. CO_2.
Trouvé: C 55.73, 55.31.
Calculé pour $C_6H_{10}O_3$: C 55,83.

L'acétate $CH_3 - CH_2 - CO - CH_2 (C_2H_3O_2)$, correspondant au dérivé monochloré primaire, bout à 176° sous la pression ordinaire.

La densité à l'état liquide à 13°,4 est égale à 1.029.

L'indice de réfraction à la même température est 1.4151, et l'indice de réfraction moléculaire a été trouvé 31.37; théoriquement, il faudrait aussi 31.37.

La détermination de la densité de vapeur par la méthode de HOFMANN a donné les chiffres suivants:

0.0200 gr. subst. 762 m.m. press. atm. 681 m.m. merc. soulevé. 81 m.m. tens. de la vap. 56,5 c.c. vol. de vap. 100° temp.
Densité de vapeur trouvée 4.2, calculée 4.4.

La combustion de ce produit a donné les chiffres suivants:

0.0852 gr. subst. 0.1729 gr. CO_2; 0.1001 gr. subst. 0.2032 gr. CO_2.
Trouvé: C 55.34, 55.42.
Calculé pour $C_6H_{10}O_3$: C 55.83.

Digitized by Google

Méthyl-acétyl-carbinol.

$$CH_3 - CH(OH) - CO - CH_3.$$

Le méthyl-acétyl-carbinol est un liquide légèrement coloré en jaune, presque inodore, d'une saveur douceâtre, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther.

Il est expulsé de sa solution aqueuse par le K_2CO_3.

Comme M. Vladesco l'indique, il réduit la solution ammoniacale du nitrate d'argent à chaud en formant un miroir d'argent. Dès la température ordinaire, il réduit la liqueur de Fehling.

Il distille à 148° sous la pression ordinaire sans décomposition.

Il se congèle par le froid, déjà à une température de 12°, en une masse cristalline, fusible à 15°.

Sa densité à l'état liquide à 16°,5 est égale à 1.012.

L'indice de réfraction est 1.4272 et l'indice de réfraction moléculaire a été trouvé 22.20 au lieu de 23.32.

Sa densité à l'état de vapeur a été trouvée 2.97.

0.0195 gr. subst. 753 m.m. press. atm. 651 m.m. merc. soulevé. 202 m.m. tens. de la vap. 637 c.c. vol. de la vap. 130° temp.

La densité calculée est 3.04.

La combustion de cet alcool cétonique a donné les chiffres suivants:

0.2469 gr. subst. 0.4941 gr. CO_2; 0.3014 gr. subst. 0.6020 gr. CO_2.
Trouvé: C 54.58, 56.46.
Calculé pour $C_4H_8O_2$: C 54.54.

Propionyl-carbinol.

$$CH_3 - CH_2 - CO - CH_2(OH).$$

Ce produit est analogue au précédent. Il bout sous la pression ordinaire à 160°.

Digitized by Google

Je regrette de n'avoir pas été à même de l'étudier complètement. J'ai eu le malheur de perdre toute la quantité que j'en possédais, le ballon qui la renfermait s'étant brisé.

B. — *Dérivés synthétiques.*

Nitriles acétoniques ou acétones nitrilées.

Aux deux dérivés monochlorés de l'acétone méthyl-éthylique correspondent deux nitriles-acétones, à savoir:

1° $$CN-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CO-CH_3$$

ou le nitrile propionique α acétylé;

2° $$CN-CH_2-CO-CH_2-CH_3$$

ou l'acétonitrile propionique (propionyl-acétonitrile).

Ces deux composés résultent de la réaction du cyanure de potassium sur les dérivés monochlorés secondaire et primaire de l'acétone méthyl-éthylique.

On sait combien la réaction du cyanure de potassium sur l'acétone biméthylique monochlorée $CH_2Cl-CO-CH_3$ est compliquée et l'impossibilité d'arriver par cette voie à la cyanacétone.

Il est très remarquable qu'à l'étage C_4 la réaction de KCN sur l'acétone monochlorée C_4H_7ClO soit relativement aussi nette et aussi aisée.

Nitrile propionique α acétylé

$$CN-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CO-CH_3$$

Ce composé s'obtient aisément par la réaction de l'acétone monochlorée secondaire $CH_3-CO-CHCl-CH_3$ sur KCN

Digitized by Google

en solution aqueuse, concentrée et froide. On laisse tomber le dérivé chloré goutte à goutte dans la solution du cyanure de potassium, que l'on agite vivement et que l'on maintient froide.

Le nitrile formé surnage. On le rectifie sous pression raréfiée dans un appareil Le Bel et Henninger à quatre boules.

Le rendement de l'opération est d'environ 80 p. 100 du rendement théorique.

La méthode suivie par M. Vladesco (action de l'acétone monochlorée sur KCN dans l'alcool à chaud en vase clos ou dans un appareil à reflux) ne m'a donné qu'un rendement d'environ 20 p. 100. Il se forme dans ces conditions une quantité considérable d'un produit sirupeux passant vers 223° dans le vide.

L'analyse du nitrile propionique acétylé ainsi formé a fourni les chiffres suivants:

0,1045 gr. subst. 0,2359 gr. CO_2; 0,0792 gr. subst. 0,1792 gr. CO_2
Trouvé: C 61.57; 61.71; N 14.64, 14.56.
Calculé pour C_5H_7ON: C 61.86; N 14.44.

Le nitrile propionique α acétylé constitue un liquide d'une odeur fort caractéristique, comme les nitriles.

Insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et l'alcool, il bout à 145°—146° sous la pression ordinaire[1]).

Sa densité à l'état liquide à 13° est 1.494. Son pouvoir réfringent moléculaire est 25.03 au lieu de 25.33 calculé.

Sa densité, à l'état de vapeur, a été trouvée égale à 3.24.

Subst. 0,0296 gr., Press. atm. 747 m.m., Merc. soulevé 687 m.m., Tens. de la vap. 110 m.m., Vol. de la vap. 66,7 cc., Temp. 100°.

La densité théorique est 3.43.

L'hydrogène du fragment $>CH$ enclavé entre les composants — CN et $>CO$, à la façon du groupement $>CH_2$ de l'éther cyano-acétique $NC-CH_2-CO(OC_2H_5)$, est basique.

[1]) M. Vladesco avait indiqué 156° pour point d'ébullition de ce liquide.

Digitized by Google

Soumis à l'action du sodium dans l'éther anhydre, le nitrile acétylo-propionique

$$\begin{array}{c} CN-CH-CO-CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

donne un dérivé sodé qui se précipite sous forme d'un corps blanc amorphe.

J'y ai trouvé 18.37 p. 100 de Na, dosé sous forme de sulfate; la formule en demande 18.46 p. 100.

On obtient plus aisément ce composé à l'aide de l'éthylate sodique en solution alcoolique. Ce dérivé sodé est susceptible de réagir avec les éthers haloïdes.

Avec l'iodure de méthyle, on en obtient aisément le dérivé méthylique:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CN-C-CO-CH_3, \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

ou le diméthyl-acétyl-acétonitrile.

C'est un liquide jaune, d'une odeur fade et pénétrante, qui bout à 163°—164° sous la pression ordinaire. Il est insoluble dans l'eau.

Sa densité à l'état liquide à 13° est égale à 1.008.

Sa densité à l'état de vapeur, déterminée selon la méthode de Hofmann, a été trouvée égale à 3.9.

Subst. 0,0293 gr., Press. atm. 767 m.m., Merc. soulevé 669 m.m., Tens. de la vap. 98 m.m., Vol. de la vap. 60,9 cc., Temp. 100°.

La densité théorique est 3.8.

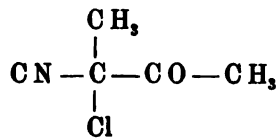
Les résultats des analyses sont les suivants:

0,0213 gr. subst. 0,0561 gr. CO_2; 0,0415 gr. subst. 0,0981 gr. CO_2.
Trouvé: C 64.79, 64.47; N 12,61, 12.79.
Calculé pour C_6H_9ON: C 64.87; N 12.96.

Le dérivé sodé du nitrile propionique α acétylé peut réagir avec une molécule de chlore. Il se forme du chlorure

Digitized by Google

de sodium et du nitrile propionique α chloré-acétylé:



Ce corps constitue un liquide légèrement jaunâtre, d'une odeur forte et piquante.

Il bout à 95° sous une pression de 45 millimètres de mercure.

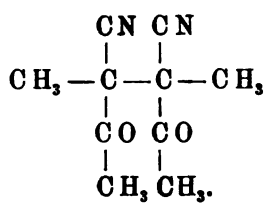
Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 4.8. La densité théorique est 4.9.

Les résultats de son analyse sont les suivants:

0,3102 gr. subst. 0,5185 gr. CO_2; 0,2900 gr. subst. 0,4846 gr. CO_2
0,1592 gr. subst. 0,1740 gr. Ag Cl.
Trouvé: C 45.57, 45.56; Cl 27.04; N 10.55, 10.74.
Calculé pour C_5H_6ONCl: C 45.63 ; Cl 27.00; N 10.65.

Il est très difficile d'obtenir bien sec le dérivé sodé du nitrile cyané.

De plus, il faut veiller à ce que le Cl soit toujours en excès, sinon le nitrile chloré réagit lui-même sur le nitrile sodé encore existant pour former le composé suivant:



Cela étant, j'ai trouvé avantageux d'introduire par petites portions le dérivé nitrilique sodé aussi sec que possible dans la solution du chlore dans le tétrachlorure de carbone.

Au demeurant, la méthode la plus simple et qui donne les meilleurs résultats est la chloruration par le chlorure de sulfuryle sous l'action directe du soleil.

En exposant pendant plusieurs jours un mélange de brome

Digitized by Google

et de nitrile propionique α acétylé, il se forme du nitrile propionique α acétylé monobromé:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CN-C-CO-CH_3. \\ | \\ Br \end{array}$$

Celui-ci a les propriétés du nitrile chloré; liquide mobile, plus jaune que le dérivé chloré, plus piquant, excitant vivement le larmoiement.

Il bout à 122° sous une pression de 30 millimètres. Les résultats de son analyse sont les suivants:

0.1931 gr. subst. 0.3660 gr. CO_2; 0.1992 gr. subst. 0.2485 gr. CO_2.
0.1805 gr. subst. 0.1932 gr. AgBr.
Trouvé: C 34.19, 33.12; Br. 45.54; N 8.01, 7.99.
Calculé pour C_5H_6ONBr: C 34.09; Br 45.45; N 7.93.

Ces deux dérivés haloïdes réagissent avec une grande énergie avec le cyanure de potassium pour donner le nitrile acétyl-méthyl-malonique

$$\begin{matrix} CN \\ CN \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH_3 \\ CO-CH_3 \end{matrix}.$$

C'est un liquide d'une odeur caractéristique et rappelant l'odeur des nitriles en général; il est insoluble dans l'eau.

Il bout à 195° à la pression ordinaire.

Les dosages de carbone et d'azote ont donné les résultats suivants:

0.3045 gr. subst. 0.6575 gr. CO_2; 0.3221 gr. subst. 06958 gr. CO_2.
Trouvé: C 57.54, 58.91; N 23.01, 23.14.
Calculé pour $C_6H_6ON_2$: C 59.03; N 22.95.

L'hydratation de ces nitriles par l'acide chlorhydrique, dans l'eau, les transforme en acides. Je regrette de n'avoir pas été à même de faire l'étude de ces composés. Je dois me contenter d'en signaler quelques-uns qui se présentent sous forme de liquides épais.

Digitized by Google

a) Acide propionique α acétylé

$$COOH-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CO-CH_3.$$

Il bout à 224° sous la pression de 34 millimètres. Les dosages de carbone ont donné les résultats suivants:

0.2260 gr. subst. 0.4515 gr. CO_2; 0.1247 gr. subst. 0.2489 gr. CO_2.
Trouvé: C 54.49, 54.45.
Calculé pour $C_5H_8O_3$: C 54.55.

b) Acide propionique α chloro-acétylé.

$$COOH-\overset{Cl}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-CO-CH_3.$$

Il bout à 141° sous la pression de 45 millimètres. L'analyse de ce corps a fourni les résultats suivants:

0.3101 gr. subst. 0.4527 gr. CO_2; 0.2192 gr. subst. 0.3196 gr. CO_2.
0.1995 gr. subst. 0.1897 gr. $AgCl$.
Trouvé: C 39.81, 39.77; Cl 23.64.
Calculé pour $C_5H_7O_3Cl$: C 39.87; Cl 23.59.

c) Acide propionique α bromo-acétylé

$$COOH-\overset{Br}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-CO-CH_3.$$

Il bout à 150° sous la pression de 45 millimètres. A l'analyse ce produit a donné les résultats suivants:

0.4100 gr. subst. 0.4621 gr. CO_2; 03309 gr. subst. 0.3728 gr. CO_2.
0.1920 gr. subst. 0.1879 gr. $AgBr$.
Trouvé: C 30.73, 30.72; Br 41.20.
Calculé pour $C_5H_7O_3Br$: C 30.72; Br. 41.02.

Digitized by Google

Propionyl-acétonitrile.

$$CN-CH_2-CO-CH_2-CH_3.$$

Ce corps se produit dans les mêmes conditions que le nitrile propionique α acétylé, par la réaction de la monochloro acétone méthyl-éthylique primaire $ClCH_2.COCH_2.CH_3$ sur le cyanure de potassium en solution aqueuse, concentrée et à froid.

C'est un liquide incolore; il bout à 164° sous la pression ordinaire. Il est plus dense que l'eau et insoluble dans celle-ci.

Sa densité à l'état liquide à 9° est égale à 0.976.

Son pouvoir réfringent moléculaire a été trouvé égal à 25.00 au lieu de 27.03, qui est le chiffre théorique.

La détermination de la densité de vapeur de ce composé par la méthode de Hofmann a donné les résultats suivants:

0.0164 gr. subst. 771 m.m. press. atm. 748 m.m. merc. soulevé. 23 m.m. tens. de la vap. 54.7 c.c. vol. de la vap. 100° temp.

La densité trouvée est 3.44. La densité théorique est 3.43.

L'analyse de ce dérivé a donné les chiffres suivants:

0.3291 gr. subst. 0.7459 gr. CO_2; 0.2145 gr. subst. 0.4859 gr. CO_2.

Trouvé: C 61.81, 61.77; N 14.51, 14.49.

Calculé pour C_5H_7ON: C 61.87; N 14.44.

Ce travail a été fait au laboratoire de l'Université de Louvain. Je tiens à remercier mes savants maîtres, MM. les Professeurs Louis et Paul Henry, de la bienveillance qu'ils m'ont témoignée et de tous les conseils dont ils m'ont aidé.

Digitized by Google

Sur les acides valériques α chlorés [1]).

PAR *M.* L. SERVAIS.

Introduction.

A l'invitation de M. le Professeur LOUIS HENRY, j'ai entrepris l'étude des acides valériques α monochlorés.

L'acide valérique ou pentanoïque $C_5H_{10}O_2$ forme quatre variétes isomères:

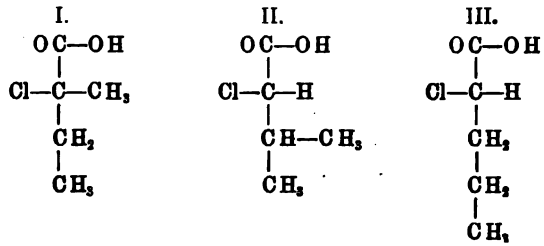
I. $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$	Acide valérique normal, propylacétique ou γ méthylbutyrique.
II. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH-CH_2-COOH$	Acide isovalérique, isopropylacétique ou β méthylbutyrique.
III. $CH_3-\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}>CH-COOH$	Acide méthyléthylacétique ou α méthylbutyrique.
IV. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!\!C-COOH$	Acide triméthylacétique.

De ces quatre acides, les trois premiers seulement peuvent donner lieu à des dérivés monochlorés où le Cl occupe la position α. On obtient ainsi les trois acides α monochlorés suivants:

---

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), n°. 9—10 pp. 695—724, 1900.

Digitized by Google



On peut les rapporter:

1°. Soit à l'acide acétique monochloré $ClH_2C—COOH$; ce sont alors respectivement:

I. L'acide méthyléthylacétique α monochloré.
II. L'acide isopropylacétique α monochloré.
III. L'acide propylacétique monochloré.

2°. Soit à l'acide butyrique α monochloré.
Ils deviennent dans ce cas:

I. L'acide α méthylbutyrique α monochloré.
II. L'acide β méthylbutyrique α monochloré.
III. L'acide γ méthylbutyrique α monochloré.

Pour obtenir des composés présentant sûrement cette constitution, il est nécessaire de partir de corps dont la constitution est elle-même bien connue et déterminée avec certitude. Je les ai trouvés dans les cyanhydrines aldéhydiques et acétoniques dont M. Louis Henry s'est occupé dans son mémoire [1]).

Il est évident qu'il n'était pas possible de songer à les obtenir d'une manière directe par les réactions du chlore sur les acides simples correspondants, la multiplicité des chaînons hydrocarbonés offerts à l'action chlorurante du chlore ne donnant aucune sécurité quant à la nature du produit chloré obtenu.

---

[1]) Sur les nitriles alcools et leurs dérivés, t. LVII des Mémoires couronnés et autres mémoires de l'Académie royale de Belgique (1898).

Digitized by Google

I. — *Acide valérique normal α chloré*

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CHCl - CO(OH).$$

Le point de départ de cet acide est la cyanhydrine butylidénique normale:

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH(OH) - CN.$$

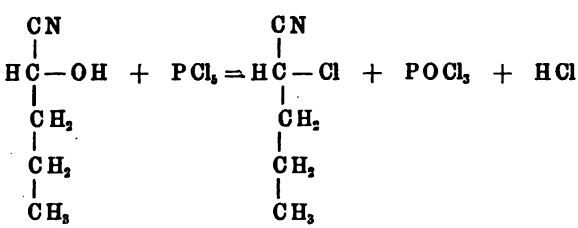
Cette cyanhydrine se forme par l'union directe de l'HCN à l'aldéhyde butyrique normale:

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH = O.$$

Vu que la préparation de l'aldéhyde butyrique normale n'aboutit qu'à des rendements peu avantageux, je n'ai pas préparé moi-même la cyanhydrine dont je me suis servi. J'ai fait usage d'un échantillon provenant de la maison Kahlbaum, de Berlin.

Sous l'action du pentachlorure de phosphore, cette cyanhydrine se transforme aisément en nitrile valérique normal α chloré:

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CHCl - CN.$$



On laisse tomber goutte à goutte 30 grammes de cyanhydrine butylidénique normale sur 62 grammes de PCl_5. Ce dernier est attaqué vivement et presque totalement. En vue de détruire le $POCl_3$ formé, la masse est versée petit à petit dans un excès d'eau. La cyanhydrine chlorée, qui reste en majeure partie en suspension dans le liquide acide, en est extraite par l'éther que l'on chasse ultérieurement. Le rendement de l'opération est avantageux: j'ai

Digitized by Google

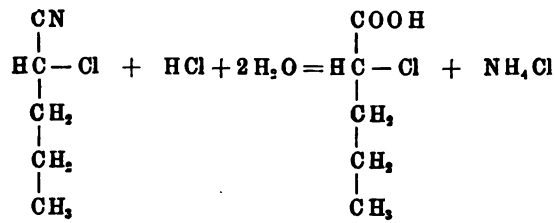
obtenu dans l'opération décrite ci-dessus 25 grammes de nitrile chloré; il en aurait fallu théoriquement 34.

Le nitrile valérique normal α chloré constitue un liquide légèrement jaunâtre, bouillant sans décomposition à 161°.

L'acide valérique normal α chloré

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CHCl - COOH$$

prend naissance par l'hydratation du nitrile valérique normal α chloré:



Dans un ballon muni d'un long tube servant de réfrigérant, la cyanhydrine chlorée est traitée par environ deux fois son volume d'HCl concentré, et l'on chauffe au bain d'eau. Le nitrile valérique α chloré est assez soluble dans l'HCl concentré, de sorte que l'hydratation se fait assez rapidement, et au bout de trois heures de chauffe, on constate après refroidissement un dépôt abondant de NH_4Cl. La masse est étendue d'eau de façon à redissoudre le NH_4Cl et neutralisée ensuite partiellement par $NaHCO_3$. On en extrait finalement par l'éther l'acide chloré qui reste en suspension, en partie du moins. Quant au rendement: 15 grammes de nitrile chloré nous ont fourni 18 grammes d'acide pur.

L'acide valérique normal α chloré constitue un liquide huileux, incolore, d'une odeur caractéristique nullement désagréable et d'une saveur piquante. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

Soumis à l'action d'un mélange réfrigérant, il se congèle en une belle masse cristalline qui fond vers — 15°.

Distillé sous 32 millimètres de pression, il bout à 132°—135°.

Digitized by Google

Soumis à la distillation sous une pression de 763 millimètres, le thermomètre monte presque immédiatement jusqu'à 222°, où il reste fixe et où la totalité du produit passe. J'ajouterai cependant que vers la fin de la distillation il se dégage de légères vapeurs d'H Cl.

Son indice de réfraction à 11° est égal à 1.44807.

Sa densité à l'état liquide à 13°,2 est 1.141.

La densité de sa vapeur, prise par la méthode d'Hofmann dans la vapeur d'aniline, a donné les résultats suivants:

0,0170 gr. Subst., 754 m.m. Bar., 695 m.m. Merc. soulevé, 59 m.m. Tens. de la vap. 61.8 c.c. Vol. de la vap.
Densité trouvée 4.55; calculée 4.72.

L'analyse a donné les résultats suivants quant au chlore:

0.2500 gr. subst. 0 2655 gr., Ag Cl; 0.1579 gr. subst. 0.1693 gr. Ag Cl;
Trouvé: Cl 26.27, 26.52. Calculé pour $C_5 H_9 O_2 Cl$: Cl 26.01.

Chlorure de propylacétyle α chloré.

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CHCl - COCl$$

1° **Préparation:** Ce composé prend naissance par l'action du PCl_3 sur l'acide valérique normal α chloré.

J'ai mis en œuvre 8 grammes d'acide et 5 grammes de PCl_3. Ces proportions résultent de l'équation suivante:

$$3(CH_3 - CH_2 - CH_2 - CHCl - COOH) + 2PCl_3 =$$
$$3(CH_3 - CH_2 - CH_2 - CHCl - COCl) + P_2O_3 + 3HCl$$

La réaction se déclare déjà à la température ordinaire, mais d'une façon très lente. Pour l'activer, on chauffe pendant quelque temps au bain d'eau vers 70°—80° jusqu'à ce que l'on constate un dépôt assez abondant d'H_3PO_3 fixé aux parois du ballon. On décante alors et l'on rectifie ensuite le produit obtenu. Cette opération m'a fourni 4 grammes de chlorure acide pur.

Digitized by Google

2° Propriétés: Le chlorure de propylacétyle α chloré constitue un liquide incolore d'une odeur insupportable.

Comme tous les corps où le Cl et l'O sont dans un étroit voisinage, il affecte fortement les muqueuses de l'œil.

Il est incompatible avec l'eau en présence de laquelle il donne de l'HCl et régénère l'acide chloré; aussi fume-t-il abondamment à l'air.

Il bout à 155°—157° sous une pression de 763 millimètres.

Sa densité à l'état liquide a été trouvée égale à 1.246.

La densité de sa vapeur prise au moyen de l'appareil d'Hofmann dans la vapeur d'eau conduit aux données suivantes;

0.0227 gr. subst. 759 m.m. bar. 701 m.m. merc. soulevé. 58 m.m. tens de la vap. 62 c. c. Vol. de la vap. 100° temp.
Densité trouvée 5.08; calculée 585.

Le dosage du Cl m'a fourni les chiffres ci-après:

0.2328 gr. de subst. 0.4333 gr. AgCl; 0.1096 gr. de subt. 0.2026 gr. AgCl
Trouvé: Cl 46.05, 45.72.
Calculé pour $C_5HO_8Cl_2$: Cl 45.81.

α Chlorovalérate d'éthyle.

$$CH_3-CH_2-CH_2-CHCl-COOC_2H_5.$$

1° Préparation: Cet éther a été obtenu par l'action simultanée de l'alcool C_2H_5OH et l'HCl sur le nitrile valérique normal et α chloré, ce qui revient somme toute à l'action de l'alcool sur l'acide lui-même.

On sature jusqu'à refus, par un courant d'HCl, un mélange à poids égaux d'alcool fort et de cyanhydrine chlorée, préalablement refroidi. On abandonne ensuite la masse à elle-même pendant environ trois jours. Après ce temps, on constate la formation d'un précipité de NH_4Cl. Le contenu du ballon est alors versé dans un excès d'eau:

Digitized by Google

l'éther chloré insoluble reste en majeure partie en suspension dans le liquide sous forme d'une huile brunâtre, mais un bouillon qu'on fait subir à la masse détermine une séparation nette des deux couches en même temps que la décoloration du produit qui passe très clair. L'éther chloré est ensuite décanté, desséché sur du $CaCl_2$ fondu et enfin rectifié.

L'α chlorovalérate d'éthyle se présente sous forme d'un liquide huileux, incolore, d'une odeur agréable rappelant la menthe.

Il est insoluble dans l'eau; l'alcool et l'éther le dissolvent aisément.

Ce composé bout à 185° sous une pression de 752 millimètres.

Son indice de réfraction à 11° est égal à 1.43071.

Sa densité à l'état liquide à 11°,8 est 1.040.

La densité de sa vapeur à 180°, prise au moyen de l'appareil d'Hofmann, a été trouvée égale à 5.684; calculée, elle est de 5.68. Voici le détail de cette détermination:

0.0730 gr. subst. 755 m.m. bar. 597 m.m. merc. soulevé. 158 m.m. tens. de la vap. 79,3 c.c. vol. de la vap. 180° temp.

Son analyse a fourni les chiffres suivants:

0.2300 gr. subst. 0.2004 gr. $AgCl$; 0.1260 gr. subst. 0.1105 gr. $AgCl$.
Trouvé: Cl 21.61, 21.69.
Calculé pour $C_9H_{13}O_2Cl$: Cl 21.58.

Remarque concernant la volatilité des composés précédents.

Les points d'ébullition de l'acide, du chlorure acide et de l'éther décrits ci-dessus sont, à peu de chose près, les températures d'ébullition que l'analogie permettait de leur assigner. Cela résulte à l'évidence de l'inspection des relations qui suivent:

Digitized by Google

$CH_3-CH_2-CH_2-COOH$	Éb.	163°	40°
$CH_3-CH_2-CHCl-COOH$		203°—206°	ou 43°
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$	Éb.	186°	36°
$CH_3-CH_2-CH_2-CHCl-COOH$		222°	
$CH_3-CH_2-CH_2-COOC_2H_5$		121°	39°
$CH_3-CH_2-CHCl-COOC_2H_5$		160°	
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-COOC_2H_5$		144°	41°
$CH_3-CH_2-CH_2-CHCl-COOC_2H_5$		185°	
$CH_3-CH_2-CH_2-COCl$		100°	25°
$CH_3-CH_2-CHCl-COCl$		125°	
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-COCl$		127°	28°
$CH_3-CH_2-CH_2-CHCl-COCl$		155°	

Je signalerai encore les concordances suivantes:

$CH_3-CH_2-CH_2-COOH$	Éb.	163°	23°
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$		186°	
$CH_3-CH_2-CHCl-COOH$		205°—206°	19°
$CH_3-CH_2-CH_2-CHCl-COOH$		222°	
$CH_3-CH_2-CH_2-COOC_2H_5$		121°	23°
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-COOC_2H_5$		144°	
$CH_3-CH_2-CHCl-COOC_2H_5$		160°	25°
$CH_3-CH_2-CH_2-CHCl-COOC_2H_5$		185°	
$CH_3-CH_2-CH_2-COCl$		100°	27°
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-COCl$		127°	
$CH_3-CH_2-CHCl-COCl$		125°	30°
$CH_3-CH_2-CH_2-CHCl-COCl$		155°—157°	ou 32°

II. — *Acide isovalérique α chloré*

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH-CHCl-CO(OH).$$

Le point de départ de ce corps est la cyanhydrine isobutyrique

$$(CH_3)_2-CH-CH(OH)-CN,$$

laquelle est elle-même le produit de la fixation de l'acide HCN sur l'aldéhyde isobutyrique,

Digitized by Google

J'ai préparé moi-même ce composé. Voici comment j'ai opéré.

On sursature l'aldéhyde isobutyrique, fraîchement préparée, au moyen d'un courant d'HCN anhydre; cette action est accompagnée d'un dégagement de chaleur notable: aussi faut-il refroidir; puis on chauffe le mélange, au bain d'eau, en tube scellé pendant environ un jour et demi. La fin de la réaction se constate facilement par l'aspect huileux que prend la masse et par une diminution de volume appréciable. On chasse finalement l'excès d'HCN en évaporant à une température peu élevée, pendant une dizaine de minutes, le produit placé au préalable dans une capsule à fond plat.

L'aldéhyde butyrique dont je me suis servi a été préparée par l'oxydation de l'alcool isobutylique par le mélange chromique.

Elle a été purifiée par transformation en combinaison bisulfitique et chassée de cette dernière au moyen de Na_2CO_3; elle bouillait à 63°—64°.

$$\left.\begin{matrix} K_2Cr_2O_7 \\ + \\ 4H_2SO_4 \end{matrix}\right\rangle O_3 + 3\left(\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH \\ \diagup\ \diagdown \\ CH_3\ CH_3 \end{matrix}\right) = 3\left(\begin{matrix} CH{=}O \\ | \\ C \\ \diagup\ \diagdown \\ CH_3\ CH_3 \end{matrix}\right) + 3H_2O.$$

Sous l'action de PCl_5, la cyanhydrine isobutyrique se transforme en nitrile isovalérique α chloré

$$(CH_3)_2 - CH - CHCl - CN.$$

On opère comme il a été indiqué précédemment. Le rendement est toutefois moins élevé.

Ce nitrile constitue un liquide incolore, d'une odeur fort caractéristique, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, et bouillant sans décomposition à 154°—155° sous une pression de 750 millimètres.

Digitized by Google

Nitrile isopropylique α bromé

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH - CHBr - CN.$$

Ce composé résulte de l'action du PCl_3Br_2 sur la cyanhydrine isobutylidénique: on laisse tomber goutte à goutte la cyanhydrine (15 grammes) sur un mélange de 21 grammes de PCl_3 et de 24 grammes de Br. La réaction est fort vive, beaucoup plus intense qu'avec le PCl_5, et s'accompagne d'un abondant dégagement d'HBr. Le reste de l'opération s'effectue comme ci-dessus.

Ce nitrile constitue un liquide jaunâtre qui n'est pas distillable sous la pression ordinaire. Distillé sous une pression de 754 m. m. le liquide passe totalement entre 175° et 180° en dégageant abondamment de l'HBr.

Je regrette de n'avoir pu poursuivre l'étude de ce composé, vu que, par distraction, j'ai employé pour la distillation toute la quantité de cyanhydrine bromée — environ 8 grammes — que j'avais obtenue.

Acide isovalérique α chloré.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH - CHCl - CO(OH).$$

Cet acide résulte de l'hydratation du nitrile isopropylique α chloré. Dans un ballon muni d'un long tube servant de réfrigérant, la cyanhydrine chlorée est traitée par environ deux fois son volume d'HCl concentré et l'on chauffe au bain d'eau. Vu l'insolubilité du nitrile chloré dans l'HCl, cette hydratation se fait avec assez de lenteur, et pour déterminer la formation d'un précipité abondant de NH_4Cl, il faut au moins chauffer cinq ou six heures.

Après refroidissement et dépôt de NH_4Cl, on étend le

Digitized by Google

liquide de quelque peu d'eau, on neutralise partiellement par du $NaHCO_3$, on extrait par l'éther et l'on chasse celui-ci au bain d'eau; il reste un produit huileux qui est l'acide isovalérique α chloré impur.

Pour le purifier et le débarrasser du nitrile chloré non transformé qu'il renferme, je l'ai converti en sel sodique au moyen de $NaHCO_3$ en solution concentrée. La masse traitée ensuite par l'éther donne une solution éthérée contenant le nitrile chloré non transformé, et il reste une solution aqueuse qui renferme le sel sodique de l'acide. L'acide en est chassé par neutralisation au moyen de HCl, suivie d'une extraction par l'éther que l'on expulse ultérieurement. On obtient ainsi un produit très pur que l'on dessèche sur du $CaCl_2$ fondu.

Rendement: 20 grammes de nitrile chloré nous ont fourni 8 grammes d'acide pur.

L'acide isovalérique α chloré constitue un liquide incolore, huileux, d'une odeur caractéristique nullement désagréable et d'une saveur brûlante.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

Soumis à l'action d'un mélange réfrigérant, il se congèle en une belle masse cristalline qui fond à 16°.

Il bout à 125°—126° sous 32 millimètres de pression.

Quand on le distille sous une pression de 756 millimètres, les premières gouttes du liquide commencent à passer à 180°, puis le thermomètre monte rapidement jusqu'à 210°—212°, où il reste fixe et où la presque totalité du produit passe. Une partie très minime se décompose en HCl et en acide non saturé $C_4H_7 — COOH$.

Sa densité à l'état liquide à 13°,2 est égale à 1.135.

Son indice de réfraction à 11° est 1.44496.

La densité de sa vapeur, prise par la méthode d'Hofmann dans la vapeur d'aniline, a donné les résultats suivants:

0.0381 gr. subst. 756 m.m. bar. 640 m.m. merc. soulevé. 116 m.m. tens. de la vap. 66.3 c.c. vol. de la vap.

Densité trouvée 4.83; calculée 4.72.

Digitized by Google

Le dosage du Cl nous a fourni les chiffres ci-après:

0.1982 gr. subst. 0.2123 gr. Ag Cl; 0.1863 gr. subst. 0.1965 gr. Ag Cl.
Trouvé: Cl 26.51, 26.10.
Calculé pour $C_5 H_9 O_2 Cl$: Cl 26.01

Chlorure d'isopropyl-acétyle α chloré

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH - CHCl - COCl.$$

Ce composé prend naissance par l'action du PCl_3 sur l'acide isovalérique α chloré: cette réaction s'établit d'après l'équation connue. Le mode opératoire est le même que pour la préparation de son isomère précédent. J'ai mis en réaction 20 grammes d'acide et 13 grammes de PCl_3 et j'ai obtenu 7 grammes de chlorure acide.

Le chlorure d'isopropyl-acétyle α chloré se présente sous forme d'un liquide incolore, d'une odeur insupportable.

Il bout à 148°—149° sous une pression de 759 millimètres de mercure.

Sa densité à l'état liquide à 13°,2 a été trouvée égale à 1.135.

La densité de sa vapeur, prise au moyen de l'appareil d'Hofmann dans la vapeur d'eau, conduit aux données suivantes:

0·0351 gr. subst. 758 m.m. bar. 673 m.m. merc. soulevé. 85 m.m. tens. de la vap. 59.9 c.c. vol. de la vap. 100° temp.
Densité trouvée 5.53; calculée 5.35.

L'analyse a donné les résultats suivants quant au chlore:

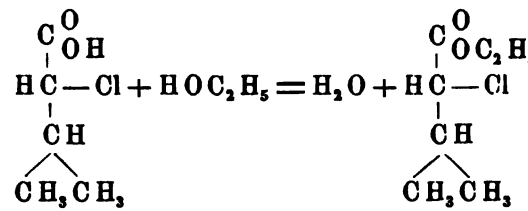
0.1081 gr. subst. 0.1997 gr. Ag Cl; 0.2016 gr. subst. 0.3722 gr, Ag Cl.
Trouvé: Cl 45.71, 45.66.
Calculé pour $C_5 H_8 O Cl_2$: Cl 45.81.

Digitized by Google

Isovalérate d'éthyle α chloré.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH - CHCl - COOC_2H_5.$$

Cet éther chloré est produit par l'action de l'alcool éthylique C_2H_5OH sur l'acide isovalérique α chloré en présence de l'H_2SO_4.



10 grammes d'acide sont mis en réaction avec environ son poids d'alcool éthylique et trois ou quatre gouttes d'H_2SO_4 concentré. On chauffe au réfrigérant à reflux, au bain d'eau, pendant environ deux heures. Après refroidissement, la masse homogène est traitée par un excès d'eau. L'éther chloré formé se sépare à la partie supérieure sous forme d'une couche insoluble que l'on décante. La couche aqueuse est ensuite épuisée par l'éther pour en extraire la partie du produit restée en suspension, éther que l'on chasse ultérieurement au bain d'eau. L'isovalérate d'éthyle est enfin desséché sur du $CaCl_2$ fondu, puis rectifié.

Quant au rendement de l'opération, les 10 grammes d'acide chloré employés m'ont fourni 5 grammes d'éther chloré.

Propriétés: Liquide moins mobile que l'eau, d'une odeur de menthe pénétrante et d'une saveur caractéristique.

Il est insoluble dans l'eau; l'alcool et l'éther le dissolvent aisément.

Il bout à 177° — 179° sous 756 m. m.

Sa densité à l'état liquide à 13°,2 est égale à 1.021.

Son indice de réfraction à 11° est 1.42951.

La densité de sa vapeur, prise par la méthode d'Hofmann dans la vapeur d'aniline, a été trouvée égale à 5.43.

Digitized by Google

Calculée, elle est 5.68. Voici le détail de cette détermination:

0.0311 gr. subst. 753 m.m. bar. 654 m.m. merc. soulevé. 99 m.m. tens. de la vap. 61.9 c.c. vol. de la vap. 180° temp.
Densité trouvée 5 43; calculée 5.68.

La quantité calculée de Cl y contenu est de 21.58 p. 100; expérimentalement, nous y avons trouvé respectivement 21.38 et 21.42 p. 100, ce qui résulte de ce qui suit:

0.1462 gr. subst. 0.1264 gr. AgCl; 0.1127 gr. subst. 0.0975 gr. AgCl.

Remarque sur le point d'ébullition des composes précédents.

Il est intéressant de constater que la différence entre les points d'ébullition des acides valériques normal et iso, de leurs éthers éthyliques et de leurs chlorures acides — différence qui est de 10° environ — se maintient sensiblement entre les dérivés α monochlorés correspondants. Cela résulte des rapprochements suivants:

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$	Éb.	186°	12°
$(CH_3)_2-CH-CH_2-COOH$		174°	
$CH_3-CH_2-CH_2-CHCl-COOH$		222°	10° ou 12°
$(CH_3)_2-CH-CHCl-COOH$		210°—212°	
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-COCl$		127°	14°
$(CH_3)_2-CH-CH_2-COCl$		113°	
$CH_3-CH_2-CH_2-CHCl-COCl$		157°	8°
$(CH_3)_2-CH-CHCl-COCl$		149°	
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-COOC_2H_5$		144°	9°
$(CH_3)_2-CH-CH_2-COOC_2H_5$		135°	
$CH_3-CH_2-CH_2-CHCl-COOC_2H_5$		185°	8°
$(CH_3)_2-CH-CHCl-COOC_2H_5$		177°	

Digitized by Google

III. — *Acide méthyl-éthyl-acétique α chloré.*

$$CH_3CH_2\begin{matrix}CH_3\\ \\ \end{matrix}>CCl-CO(OH).$$

Le point de départ de ce corps est la cyanhydrine méthyl-éthyl-acétonique

$$CH_3-CH_2\begin{matrix}CH_3\\ \\ \end{matrix}>C(OH)-CN,$$

produit de la fixation de HCN sur la méthyl-éthyl-cétone $CH_3-CH_2-C=O-CH_3$.

CNH peut être présenté à la méthyl-éthyl-cétone de trois manières différentes:

α) Action de HCN aqueux (Städeler);

β) Action de KCN + HCl (Wislicenus et Urech);

γ) Action de HCN anhydre (id.)

J'ai essayé deux méthodes:

Celle qui consiste à laisser tomber, goutte à goutte, de l'HCl en quantité exactement calculée sur un mélange de KCN et de $CH_3-CO-C_2H_5$, ne m'a donné que des résultats fort médiocres.

Au contraire, l'addition de l'HCN anhydre à la cétone fraîchement distillée, suivie de la caléfaction du mélange en tube scellé vers 70°, m'a procuré d'excellents résultats: 70 % environ du rendement théorique.

Sous l'action de PCl_5, cette cyanhydrine se transforme en nitrile méthyl-éthyl-acétique monochloré:

$$CH_3-CH_2\begin{matrix}CH_3\\ \\ \end{matrix}>CCl-CN.$$

Les détails de cette préparation sont absolument les mêmes que pour la production de son isomère précédent. Seulement, pour éviter une décomposition éventuelle du produit par suite de l'échauffement de la masse, il faut laisser tomber la cyanhydrine sur le PCl_5 beaucoup plus lentement et avoir soin de refroidir constamment le ballon

Digitized by Google

où se passe la réaction. Le produit extrait par l'éther après avoir été desséché est soumis à plusieurs rectifications sous pression réduite.

Le nitrile méthyl-éthyl-acétique α chloré constitue un liquide incolore, aussi mobile que l'eau, d'une odeur forte. Il est insoluble dans l'eau et dans l'H Cl concentré à l'inverse de la cyanhydrine méthyl-éthyl-acétonique elle-même. Il est facilement soluble dans l'alcool et l'éther.

Distillé sous 32 millimètres de pression, il bout à 55°—60° sans se décomposer.

Au contraire, soumis à la distillation sous 762 millimètres de pression, la majorité du produit passe entre 120° et 135° en se décomposant en H Cl qui se dégage abondamment et en nitrile non saturé $C_4H_7 - CN$. Sa densité liquide à 15° est égale à 0.8969.

J'en ai déterminé la densité de la vapeur à différentes températures dans l'appareil de Hofmann: à 78°, à 100° et à 180°. Voici le détail de ces déterminations:

	A 78° dans la vapeur de C_2H_5OH.	A 100° dans la vapeur d'H_2O.	A 185° dans la vapeur d'aniline.
Substance	0.0261 gr.	0.0298 gr.	0.0298 gr.
Baromètre	760 m.m.	765 m.m.	765 m.m.
Mercure soulevé. . . .	730 m.m.	659 m.m.	627 m.m.
Tension de la vapeur	47 m.m.	106 m.m.	138 m.m.
Volume de la vapeur	105.5 c.c.	62.5 c.c.	68.5 c.c.
Densité { obtenue . .	3.97	3.70	3.07
Densité { calculée . .	4.08	4.08	4.08

Ce qui correspond à une dissociation de:

51.39 p. 100 55.13 p. 100 66.45 p. 100

Son analyse a donné les résultats suivants:

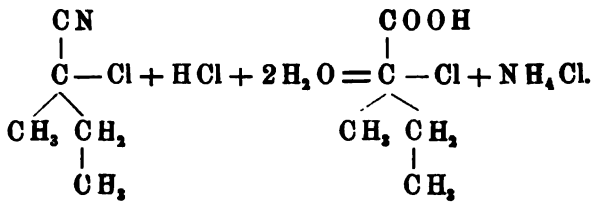
0,1603 gr. subst. 0,1937 gr Ag Cl; 0,1418 gr. subst. 0,1693 Ag Cl;
Trouvé: Cl 29.89, 29.43
Calculé pour C_5H_8NCl: Cl 30.1

Digitized by Google

Acide méthyl-éthyl-acétique α chloré

$$CH_3-CH_2 \atop CH_3 > CCl-CO(OH).$$

Ce composé résulte de l'hydratation du nitrile chloré que je viens de décrire.



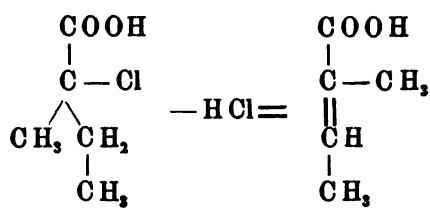
Le mode opératoire et la marche de la réaction sont en ous points les mêmes que pour la préparation de l'acide isovalérique α chloré.

Cet acide constitue un liquide huileux, incolore, d'une odeur et d'une saveur analogues à celles de ses isomères. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

Distillé sous 36 millimètres de pression, il bout à 123°—124°.

Soumis à la distillation sous une pression de 754 millimètres, la totalité du produit passe entre 200° et 205° en se décomposant en grande partie en HCl qui se dégage abondamment, et probablement en acide méthylcrotonique.

Dans le produit distillé ainsi, il se dépose après quelque temps de magnifiques cristaux de ce supposé acide méthylcrotonique



Sa densité à l'état liquide à 10° est égale à 1.101.

Son indice de réfraction à 11° est 1.45077.

Digitized by Google

La densité de sa vapeur à 180° dans la vapeur d'aniline (méthode de Hofmann) a été trouvée égale à 3.17; calculée, elle est 4.72.

0,0353 gr. subst. 764 m.m. bar. 670 m.m. merc. soulevé. 94 m.m. tens. de la vap. 115,4 c.c. Vol. de la vap
Densité trouvée 3.17; calculée 4.72.

Cela correspond à une dissociation de 75.08 p. 100.

Le dosage du Cl y contenu conduit aux données suivantes:

0.1248 gr. subst. 0.1320 gr. AgCl; 0.1917 gr. subst. 0.1995 gr. AgCl.
Trouvé: Cl 26.17, 25.75.
Calculé pour $C_5H_9O_2Cl$: Cl 26.01.

Chlorure de méthyl-éthyl-acétyle α chloré.

$$CH_3-\begin{matrix}CH_2\\H_3C\end{matrix}>CCl-COCl.$$

Ce chlorure acide se forme par l'action de PCl_3 sur l'acide méthyl-éthyl-acétique α chloré, réaction qui s'effectue suivant la marche connue.

Le chlorure de méthyl-éthyl-acétyle α monochloré constitue un liquide incolore, fumant fortement à l'air, d'une odeur piquante insupportable et d'une saveur brûlante.

Il est incompatible avec l'eau, en présence de laquelle il régénère l'acide méthyl-éthyl-acétique α chloré.

Il bout à 143°—144° sous 749 millimètres de pression.

Sa densité à l'état liquide à 14° est égale à 1.187.

La densité de sa vapeur, déterminée au moyen de l'appareil de Hofmann, dans la vapeur d'eau à 100°, a été trouvée égale à 5.52. Calculée, elle est 5.35.

Voici les chiffres de la détermination de cette constante:

0.1066 gr. subst. 745 m.m bar. 572 mm. merc. soulevé. 173 m.m. tens. de la vap. 89.5 c.c. vol. de la vap. 100° temp.

Digitized by Google

L'analyse qui en a été faite a donné les résultats suivants:

0.1390 gr. subst. 0.2583 gr. AgCl; 0.1120 gr. subst. 0.2081 gr. AgCl.
Trouvé: Cl 45.97, 45.96.
Calculé pour $C_5H_8OCl_2$: Cl 45.81.

Méthyl-éthyl-acétate d'éthyle α chloré

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CCl-COOC_2H_5.$$

J'ai obtenu ce corps par l'action simultanée de l'alcool C_2H_5OH et de l'HCl sur la cyanhydrine méthyl-éthyl-acétonique α chlorée, ce qui revient à l'action de C_2H_5OH sur l'acide lui-même.

On opère de la même façon que pour la préparation de l'éther éthylique correspondant à l'acide valérique normal α monochloré.

Le méthyl éthyl-acétate d'éthyle α chloré se présente sous forme d'un liquide huileux, incolore, d'une odeur agréable rappelant la menthe.

Insoluble dans l'eau, de même que ses isomères, il est soluble dans l'alcool et l'éther.

Ce composé bout à 175° sous 747 millimètres de pression.

Sa densité liquide à 14° est égale à 1.069.

Son indice de réfraction à 11° est 1.43683.

La densité de sa vapeur, prise dans la vapeur d'aniline (méthode de Hofmann), conduit aux résultats suivants:

0.0280 gr. subst. 744 m.m. bar. 685 m.m. merc. soulevé. 62 mm. tens. de la vap. 65.2 vol. de vap. 180° temp.
Densité trouvée 5.55; calculée 5.68.

Son analyse a fourni les chiffres ci-après:

0.1320 gr. subst. 0.1148 gr. AgCl; 0.1316 gr. subst. 0.1133 gr. AgCl.
Trouvé: Cl 21.51, 21.31.
Calculé pour $C_7H_{13}O_2Cl$: Cl 21.58.

Digitized by Google

Considérations générales.

Je terminerai par quelques considérations générales sur l'ensemble des composés étudiés ci-dessus. J'examinerai successivement leurs propriétés physiques, extérieures et expérimentales, et finalement leur stabilité sous l'action de la chaleur.

Résumons d'abord leurs propriétés.

	Point d'ébullition	Densité.
$CH_3-CH_2-CH_2-CHCl-COOH$	222°	1.141
$(CH_3)_2-CH-CHCl-COOH$	210°—212°	1.135
$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3-CH_2 \end{matrix}>CCl-COOH$	200°—205°	1.101
$CH_3-CH_2-CH_2-CHCl-COCl$	155°—157°	1.246
$(CH_3)_2-CH-CHCl-COCl$	148°—149°	1.135
$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3-CH_2 \end{matrix}>CCl-COCl$	143°—144°	1.187
$CH_3-CH_2-CH_2-CHCl-COOC_2H_5$	185°	1.040
$(CH_3)_2-CH-CHCl-COOC_2H_5$	177°—179°	1.021
$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3-CH_2 \end{matrix}>CCl-COOC_2H_5$	175°	1.069

Propriétés physiques.

a) Extérieures. — Tous constituent des liquides incolores. Les acides sont huileux et possèdent une odeur caractéristique. Il est intéressant de remarquer, à ce propos, que le remplacement de H par Cl dans les acides valériques a fait disparaître l'odeur nauséabonde qui caractérise ces derniers.

Les éthers se signalent par leur odeur agréable rappelant la menthe.

Les chlorures acides, au contraire, se font remarquer par leur odeur piquante, insupportable.

b) Expérimentales.

1°. Densité:

Digitized by Google

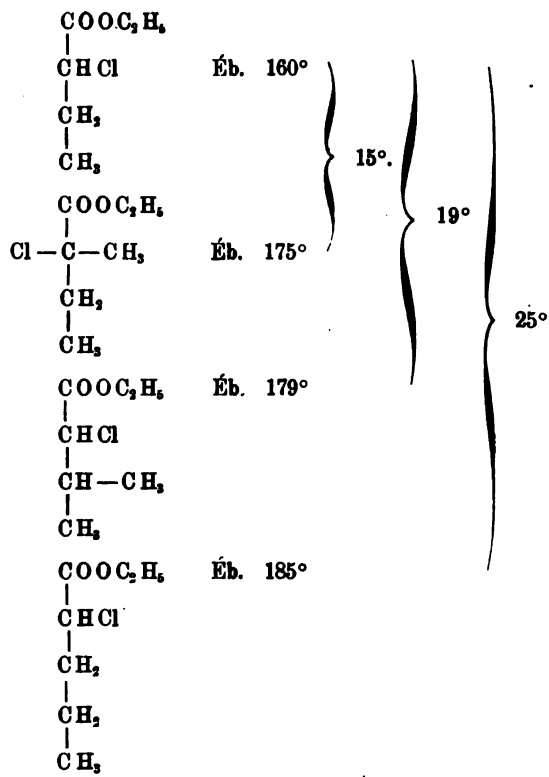
Pour les acides, celle-ci va en diminuant du premier terme jusqu'au troisième.

Ce fait ne se constate ni pour les chlorures acides ni pour les éthers.

2°. Volatilité:

Elle augmente au fur et à mesure que le carbone est plus ramassé sur lui-même.

Je ferai encore remarquer que l'introduction de CH_3 à la place de H dans l'acide butyrique α monochloré détermine une diminution de volatilité d'autant plus grande que CH_3 se substitue dans un chaînon CH_2 plus éloigné du fragment chloré. C'est ce que constate le tableau suivant:



Il n'est pas moins intéressant de comparer la volatilité de

Digitized by Google

ces composés à celle de l'acide acétique monochloré auquel on peut les rattacher.

Deux faits se dégagent de cette comparaison:

1°. L'introduction à la place de H dans $COOH-CH_2Cl$ des radicaux

$$CH_2-CH_2-CH_3,\quad -CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix},\quad <\begin{matrix}CH_3\\CH_2-CH_3\end{matrix},$$

diminue la volatilité;

2°. Cette diminution est d'autant moins considérable que le radical substituant a une structure plus complexe.

ClH_2-COOH	Eb. 185°	37°	25° ou 27°	15° ou 20°
$CH_3-CH_2-CH_2-CHCl-COOH$	222°			
$(CH_3)_2CHCl-COOH$	210°—212°			
$CH_3-CH_2>CCl-COOH$	200°—205°			

La même chose se constate pour les éthers et les chlorures acides:

$ClH_2C-COOC_2H_5$	Eb. 145°	40°	32° ou 34°	30°
$CH_3-CH_2-CH_2-CHCl-COOC_2H_5$	185°			
$(CH_3)_2-CH-CHCl-COOC_2H_5$	177°—179°			
$CH_3-CH_2>CCl-COOC_2H_5$	175°			
$ClCH_2-COCl$	Éb. 106°	49° ou 51°	42° ou 43°	37° ou 38°
$CH_3-CH_2-CH_2-CHCl-COCl$	155°—157°			
$(CH_3)_2-CH-CHCl-COCl$	148°—149°			
$CH_3-CH_2>CCl-COCl$	143°—144°			

Quant à leur stabilité sous l'action de la chaleur: pour les acides, elle diminue au fur et à mesure qu'il y a plus de chaînes latérales: les deux premiers sont stables, le troisième se décompose.

Les chlorures acides et les éthers se font remarquer par leur stabilité, alors même que l'acide est instable.

Ce travail a été fait au laboratoire de chimie générale de l'Université de Louvain. Je me fais un devoir, en

Digitized by Google

terminant ces pages, d'adresser mes bien sincères remerciements à mon savant maître, M. le Professeur Louis Henry, ainsi qu'à M. le Professeur Paul Henry, pour les bienveillants et utiles conseils qu'ils n'ont cessé de me prodiguer dans le cours de mes recherches.

Louvain, 28 mai 1900.

Digitized by Google

Contribution à la connaissance des cires,

PAR *M.M.* M. GRESHOFF ET J. SACK.

I. *Sur la cire du bananier ou pisang (Cera Musae).*

Cette cire se trouve sous forme de matière farineuse sur les grandes feuilles (six pieds de long) d'un bananier (Musa) sauvage de Java qui est très généralement répandue surtout dans les régions incultes de Tjilatjap et de Koeningan et qui pousse chaque fois spontanément de la racine. Les indigènes rassemblent la cire en râclant au moyen d'un couteau les feuilles d'une tige abattue, puis en jetant la râclure dans l'eau bouillante et en recueillant après la cire fondue. Selon des informations prises une tige portant en moyenne 7 feuilles fournit environ 60 gr. de cire; on mentionne aussi que 100 feuilles produisent $^1/_2$ kilogr. et qu'une personne n'en recueille que 75 gr. par jour. Autrefois on s'occupait plus à préparer cette cire qu'aujourd'hui, car elle est supplantée par la cire minérale (cérésine) qui est meilleur marché. Les particularités sur la manière de recueillir la cire etc. se trouvent dans le „Tijdschrift v. Nijverheid" 1899.

Six échantillons de cette cire furent examinés; tous étaient des gateaux très durs et vitreux, de couleur blanche, crême ou légèrement verdâtre, quelque peu transparents, de cassure grossièrement granulaire, cristalline et poudreuse,

Digitized by Google

très friables. Leur point de fusion à tous variait entre 79°—81°; le poids spéc. était de 0.963—0.970 à 15°. La teneur en cendres restait toujours au dessous de 0.1 p. 100. L'alcool fort bouillant n'en dissout que peu, environ 1 p. 100 (pt. de f. 78°), en se refroidissant il n'en retient que 0.2 p. 100 (pt. de f. 68°). La cire est très peu soluble dans la plupart des dissolvants; facilement soluble cependant dans l'essence de térébenthine bouillante, l'alcool amylique et le sulfure de carbone. A 15° l'essence de pétrole en retient dissoute 0.4 p. 100, l'acétone 0.5 p. 100, l'éther 0.7 p. 100, l'essence de térébenthine 1 p. 100, le chloroforme 1.7 p. 100 et le sulfure de carbone 1.8 p. 100. La cire de pisang n'indique que très faiblement une réaction sur la cholestérine et ne contient que très peu d'acide libre; le nombre de l'acidité est de 2—3. Elle est très difficilement saponifiable; nous avons trouvé comme nombre de la saponification 109.

L'analyse élémentaire de la cire, préalablement débarrassée de la partie soluble dans l'alcool bouillant, a donné:

I.	0.2080 gr.	de matière fournirent	0.6180 gr.	CO_2	et	0.2550 gr.	H_2O.
II.	0.2410 „	„ „ „	0.7120 „	„	„	0.2960 „	„
III.	0.1827 „	„ „ „	0.5457 „	„	„	0.2268 „	„

Trouvé:			Calculé pour $C_{37}H_{74}O_2$ [1])	
I.	II.	III.		
81.0	80.6	81.4	C	80.7 p. 100
13.6	13.6	13.8	H	13.5 „

Les chiffres obtenus ne s'écartent pas beaucoup de ceux qu'on a trouvés pour d'autres cires végétales. Ainsi Mulder indique pour la cire de l'herbe C 79.8 et H 13.3 p. 100, pour celle de Syringa C 80.5, H 13.3 p. 100. Niemann trouva pour la cire de Coca C 80.2 et H 13.4 p. 100 et l'un de nous pour la cire du houblon, insoluble dans l'alcool et se fondant à 70°, C 80.6 et H 13.5 p. 100. La partie, insoluble

[1]) Considéré comme combinaison de l'acide cérique de pisang (Musa) $C_{24}H_{48}O_2$ et de l'alcool $C_{13}H_{28}O$.

Digitized by Google

dans l'alcool, de la cire d'abeilles, la myricine ($C_{46}H_{92}O_2$, palmitate de myricyle) contient C 81.7 et H 13.6 p. 100. La cire chinoise du Ligustrum se compose principalement de cérotate de céryle ($C_{27}H_{54}O$) avec C 82.2 et H 13.7 p. 100; la cire de la canne-à-sucre ($C_{24}H_{48}O$) C 81.8 et H 13.6 p. 100.

Analyse élémentaire de l'acide cérique de pisang (Acide cérylique de Musa, pt. de f. 71°).

En saponifiant la cire avec de la potasse alcoolique on obtint un acide cristallisé se fondant à 71°; le même acide fut obtenu en traitant la cire avec de la potasse fondue ou par l'action de la chaux sodée; dans tous les cas on sépara l'acide du savon soluble dans l'eau par l'acide sulfurique et on le recristallisa par l'alcool. Le point de fusion se trouve à 71°. Les combustions ont été faites avec trois différentes préparations.

I.	0.2145 gr.	de matière	donnèrent	0.6134 gr.	CO_2	et	0.2556 gr.	H_2O.
II.	0.2254 „	„	„	„	„	„	0.2730 „	„
III.	0.2184 „	„	„	„ 0.6217	„	„	„ 0.2535 „	„
VI.	0.2855 „	„	„	„ 0.8123	„	„	„ 0.3336 „	„

Trouvé:				Calculé pour $C_{24}H_{48}O_2$.		
I.	II.	III.	IV.			
77.99		77.66	77.56	C	78.3	p. 100
13.21	13.46	12.90	13.—	H	13.—	„

(C'est aussi la composition de l'acide cérique de Carnauba fondant à 72°).

Analyse élémentaire de l'alcool cérique de pisang. Alcool cérylique de Musa (pt. de f. 78°).

L'alcool est obtenu par le traitement de la cire saponifiée avec de l'acétate de plomb et l'extraction par l'éther. La substance se fond à 78°.

I.	0.2077 gr.	donnèrent	0.5909 gr.	CO_2	et	0.2556 gr.	H_2O.	
II.	0.2369 „	„	0.6700 „	„	„	0.2980 „	„	

Trouvé:			Calculé pour $C_{13}H_{28}O$.	
I.	II.			
77.59	77.13	C	78.—	p. 100.
13.67	13.98	H	14.—	„

Digitized by Google

L'on peut dire que dans cet examen la cire du bananier ou pisang a prouvé être une myricine par son insolubilité dans l'alcool, son point de fusion et sa composition, mais qu'on n'a pu identifier avec certitude les parties constituantes, l'acide et l'alcool. Les formules ci-dessus données n'ont d'autre signification que celle de la teneur en carbone et en hydrogène. Du reste généralement l'étude des cires végétales n'est guère plus avancée.

II. *Sur la cire de gondang* (*Cera Fici*).

Les indigènes obtiennent cette cire à Java du suc laiteux, qui coule après incision de l'écorce d'un figuier sauvage, gondang, Ficus ceriflua Jungh. (F. subracemosa Bl.). On fait bouillir avec de l'eau le suc laiteux blanc et épais jusqu'à ce que la cire se soit séparée. On en trouve les particularités dans le journal cité (1899 p. 470).

La cire de gondang forme un gateau assez dur qui extérieurement a la couleur du chocolat et intérieurement de la crême; la cassure est conchylioïde, non luisante ou poudreuse; la couleur crême brunit lentement à l'air. La cire de gondang n'est pas très friable, néanmoins on peut la réduire en poudre. Pris dans la bouche elle devient visqueuse. Le point de fusion de la cire brute est d'environ 60°. Par la fusion elle forme une masse extraordinairement visqueuse et collante qu'on peut étirer en fil, qui se sépare à la longue en cire fondue et en un liquide aqueux brun. A plusieurs égards cette matière ressemble plus au caoutchouc qu'à la cire. Par le refroidissement elle reste longtemps visqueuse, et figée sa couleur est presque blanche. Le poids spéc. de la cire fondue est de 1.015 à 15°. Le point de fusion n'est pas net; à 55° la cire se ramollit, mais elle n'est complètement fondue qu'à 73°. Elle se dissout dans le benzène, le sulfure de carbone, le chloroforme, l'essence de

Digitized by Google

térébenthine, l'essence de pétrole, ainsi que dans l'éther, l'alcool et l'alcool amylique bouillants. Bouillie avec de l'alcool fort elle se dissout à la longue et la majeure partie se sépare par le refroidissement. En la traitant plusieurs fois de suite de cette façon on obtint plus de 70 p. 100 de cire purifiée, soluble dans l'alcool bouillant, insoluble dans l'alcool froid. Elle forme alors une matière blanche, cristallisée dont le pt. de f. est situé à 61°; elle se compose principalement d'un seul corps car dans un traitement six fois répété avec de l'alcool chaud, la cire cristallisée se sépara par le refroidissement chaque fois avec le même pt. de f. Cependant il semble que la cire brute contienne encore un autre corps de nature analogue mais plus riche en carbone. L'alcool froid retient en dissolution un peu plus que 5 p. 100 de la cire, cette partie a un point de f. beaucoup plus élevé, environ 140° ou même 190°. Le résidu se compose d'impuretés telles que du sable, des fragments de l'écorce etc.

Analyse élémentaire de la partie principale de la cire de gondang cristallisée, non soluble dans l'alcool froid, du point de fusion 61°.

I.	0.2285 gr. de matière donnèrent			0.6662 gr. CO_2 et		0.2397 gr. H_2O.	
II.	0.2397 „ „ „ „			0.7014 „ „ „		0.2409 „ „	
III.	0.2776 „ „ „ „			„ „ „		0.2906 „ „	
	Trouvé:			Calculé pour $C_{30}H_{52}O_2$ [1])			
	I.	II.	III.				
	79.59	79.62		C	81.1 p. 100		
	11.66	11.25	11.63	H	11.7 „		

La cire non purifiée par cristallisation avait une plus faible teneur en carbone: C 77.4—78.3 p. 100 et H 11.2—11.6 p. 100.

Un produit cristallisé insoluble dans l'alcool froid, mais

---

[1]) Considéré comme combinaison de l'acide cérique de gondang Ficus) $C_{18}H_{36}O_2$ avec l'alcool $C_{17}H_{28}O$.

Digitized by Google

d'un point de fusion un peu plus élevé, contenait C 81.97 et H 12.17 p. 100.

La partie soluble dans l'alcool froid de la cire brute, fondant à 187°, fournit C 80.8 et H 11.2 p. 100.

La cire purifiée (pt. de f. 61°) fut saponifiée par une longue ébullition avec de la potasse alcoolique, par le refroidissement une matière cristallisée se déposa. Séparée par filtration et débarrassée de l'eau mère par une forte pression cette substance fut ensuite bouillie avec de l'eau. Une masse cristalline d'aspect velouteux reste non dissoute; son pt. de f. se trouvait à 190° mais s'élevait de quelques degrés par des cristallisations répétées dans l'alcool.

La solution du savon sépara par l'acide chlorhydrique un acide qui lavé complètement à l'eau fut cristallisé par l'alcool et avait le pt. de f. à 57°. L'eau mère alcoolique séparée du savon par filtration, fut évaporée à siccité et le résidu extrait par l'eau qui ne dissolvait aucune matière cireuse, mais laissait une quantité considérable d'une matière se fondant à 140° mais qu'on put séparer par cristallisation dans l'alcool en deux autres se fondant à environ 130° et 140°.

Dans la saponification de la cire, purifiée préalablement par la dissolution dans le sulfure de carbone et l'ébullition avec une faible lessive de soude qui n'attaque pas la cire mais en retire une matière colorante, on obtint des préparations analogues aux précédentes mais moins pures se fondant à 185°, 61° et 140°.

Analyse élémentaire de l'alcool de la cire de gondang (Alcool ficocérylique, pt. de f. 198°).

I. 0.2400 gr. de matière donnèrent 0.7220 gr. CO_2 et 0.2420 gr. H_2O.
II. 0.2440 „ „ „ „ 0.7310 „ „ „ 0.2460 „ „

Trouvé:			Calculé pour $C_{17}H_{28}O$:
I.	II.		
82.05	81.70	C	82.2 p. 100.
11.20	11.20	H	11.3 „

Digitized by Google

Un produit du pt. de f. 193° donna C 82.76 et H 11.29 p. 100 ($C_{18}H_{30}O$ = C 82.5 et H 1.5 p. 100).

Un alcool de la formule $C_{17}H_{28}O$ est l'alcool phellylique (pt. de f. 100°); de la formule $C_{18}H_{30}O$ l'alcool lactucérylique (pt. de f. 162°) ainsi que l'alcool sycocérylique (pt. de f. 90°) obtenu de même du suc laiteux d'un figuier.

Un produit du pt. de f. 183° donna C 80.36 et H 10.66 p. 100. La partie soluble dans l'alcool froid de la cire de gondang brute, se fondant à 187°, donna C 80.81 et H 11.17 p. 100. On peut donc admettre que l'alcool ficocérylique se trouve dans la cire aussi à l'état libre.

La partie fondant entre 130° et 140°, obtenue par la saponification fournit de C 73—76 p. 100 et H 10.5—11.2 p. 100; probablement c'est un mélange contenant une matière accessoire de la cire.

Analyse élémentaire de l'acide de la cire de gondang (Acide ficocérylique, pt. de f. 57°).

I.	0.2230	gr.	de	matière	donnèrent	0.5910	gr.	CO_2	et	0.2420	gr. H_2O.
II.	0.2280	„	„	„	„		„	„	„	0.2460	„ „
III.	0.2510	„	„	„	„	0.6660	„	„	„	0.2750	„ „
IV.	0.2480	„	„	„	„		„	„	„	0.2690	„ „
V.	0.2370	„	„	„	„	0.6250	„	„	„	0.2590	„ „

Trouvé:					Calculé pour $C_{18}H_{26}O_2$:	
I.	II.	III.	IV.	V.		
72.32		72.37		72.92	C	72.9 p. 100.
12.06	12.00	12.13	12.06	12.14	H	12.2 „

Il ne semble pas possible, aussi peu que dans l'examen de la cire du bananier, de démontrer l'identité des composants trouvés avec des corps déjà connus, mais la possibilité n'est pas exclue que les corps ne soient pas tout à fait exempts de produits accessoires. Je fais encore remarquer que cette cire était identique à celle qui fut décrite par A. Vogl sous le nom de cire de Sumatra ou getah lahoe, ainsi qu'à celle examinée par F. Kessel (Ber. d. D. ch. Ges. XII, p. 2112). Ce chimiste trouva deux composants

Digitized by Google

cristallisés à savoir $C_{27}H_{56}O$ (Pt. de f. 62°) et $C_{15}H_{30}O$ (Pt. de f. 73°).

Pour ce qui regarde les cires d'autres plantes de ce genre ou de genres voisins, Warren de la Rue et Müller ont retiré de la cire du Ficus rubiginosa l'acétate sycocérylique ($C_{20}H_{32}O_2$, pt. de f 120°) et l'alcool sycocérylique déjà cité ($C_{18}H_{30}O$, pt. de f. 90°). Ludwig et de Vrij retirèrent du suc laiteux d'Antiaris toxicaria une cire (C 77.3 et H 11.7 p. 100) et une résine cristallisée (C 83.9 et H 11.9 p. 100); selon un examen plus récent de Kiliani cette dernière substance serait $C_{24}H_{36}O$, pt. de f. 174°.

Ce qui est certain c'est que la cire de gondang, tant par sa provenance que par sa nature, est une matière végétale remarquable sous certains rapports semblant former la transition de la cire au caoutchouc, qui est obtenu par le suc laiteux d'autres sortes de Ficus.

III. *Sur la distillation sèche de la cire.*

Quoiqu'on en trouve des indications dans la littérature, on ne sait peut être pas généralement que la cire chauffée dans un appareil à distillation commence à distiller à une certaine température, d'abord sans se charbonner et avec une telle régularité qu'on croirait à une vraie distillation sans décomposition. Nous avons un peu examiné la nature de cette distillation non seulement de la cire de gondang et de pisang, mais aussi celle de la cire des abeilles, espérant trouver des différences qui pourraient servir dans les recherches de la falsification de la cire ordinaire.

Digitized by Google

a Distillation sèche de la cire de gondang.

Entre 100° et 120° il passe un liquide aqueux acide puis le thermomètre monte graduellement jusqu'à 300°; d'abord se distille une huile incolore, puis une masse blanche de la consistance du beurre. Après la distillation l'appareil contient une matière poisseuse noire.

Le liquide aqueux, neutralisé par la potasse, évaporé à siccité fut distillé avec de l'acide sulfurique. On obtint ainsi deux fractions liquides et incolores l'une *a* avait le point d'éb. 120° et était de l'acide acétique, l'autre *b* avait le point d'éb. 143° et était de l'acide propionique.

Le liquide huileux, mélangé à ce que fournit la masse butyreuse par la pression, fut distillé et fractionné. A 140° passe un liquide jaunâtre mobile, puis la majeure partie à 230°, le résidu était une huile épaisse brune. Une combustion de la première fraction donna C 80.21 et H 13.74 p. 100. Avec l'acide sulfurique les deux fractions (de 140° et de 230°) donnèrent, en s'échauffant un peu, un liquide rouge où vient surnager après quelque temps une huile presqu'incolore, qui fut séparée, agitée avec de la potasse puis redistillée. La masse principale passe à 220° et formait un liquide léger, fluorescent, incolore, ayant l'odeur du pétrole et de la térébenthine. Le poids spéc. à 15° = 0.845.

Analyse élémentaire et détermination du poids moléculaire de l'hydrocarbure de la cire de gondang, pt. d'éb. 220°.

I. 0.1995 gr. de mat. donnèrent 0.6305 gr. CO_2 et 0.2400 gr. H_2O.
II. 0.615 „ „ „ en 17.5 gr. de benzène élevaient le pt d'éb. de 0°.460.
III. 0.419 gr. „ „ „ „ „ „ „ „ „ „ „ 0°.295.

Trouvé:		Calculé pour $C_{14}H_{26}$:
86.14	C	86.6 p. 100.
13.36	H	13.4 „
Poids moléc. 199—204.		194

Digitized by Google

La partie cristallisée obtenue par la pression de la masse butyreuse se fondait entre 53° et 55°, recristallisée quelques fois par l'alcool, elle paraît contenir deux substances dont l'une A, se fondant à 51°, est plus riche en carbone que l'autre B (acide), se fondant à 54°.

0.2243 gr. de A donnèrent 0.7183 gr. CO_2 et 0.2972 gr. H_2O.

Trouvé:		Calculé pour $C_{44}H_{88}O$:
83.61	C	83.6 p. 100
14.09	H	13.9 „

I. 0.260 gr. de B donnèrent 0.679 gr. CO_2 et 0.277 gr. H_2O.
II. 0.253 „ „ „ „ 0.665 „ „ „ 0.271 „ „

Trouvé:			Calculé pour $C_{12}H_{24}O_2$:
I.	II.		
71.2	71.7	C	72 p. 100.
11.9	11.9	H	12 „

C'est la composition de l'acide laurique (pt. de f. 44°) et d'un acide de la beurre de cacao (pt. de f. 57°).

La matière poisseuse noire, résidu de la distillation se dissout dans l'alcool avec fluorescence verte; cette solution décolorée par le noir animal fournit une masse glutineuse, épaisse, liquide à 60° et qui n'a pas été examinée.

---

b. Distillation sèche de la cire de pisang.

Le thermomètre monte bientôt jusqu'à 200°, il n'y a pas ou peu de distillé aqueux acide. A 210° commence à passer une masse butyreuse, ce qui continue jusqu'à 320°. Par rapport au liquide il y a beaucoup de distillé solide.

Distillé liquide, purifié par l'acide sulfurique et redistillé, pt. d'éb. ± 280°.

0.1292 gr. de matière donnèrent 0.3973 gr. CO_2 et 0.1702 gr. H_2O.
0.310 „ „ „ en 17.5 gr. de benzène élevaient le pt. d'éb. de 0°.195.
0.378 gr. „ „ „ „ „ „ „ „ „ „ „ 0°.235.

Digitized by Google

Trouvé:		Calculé pour $C_{16}H_{34}$:
83.89	C	85 p. 100
14.69	H	15 „
Poids moléc. 236—237		226

Distillé solide séparé de l'huile par forte pression. Pt. de fus. 58°, après deux cristallisations dans l'alcool 63.5°.

0.2461 gr. de la matière donnèrent 0.7146 gr. CO_2 et 0.2992 gr. H_2O.

Trouvé:		Calculé pour $C_{27}H_{54}O_2$:
79.19	C	79.0 p. 100.
13.50	H	13.2 „

C'est la formule de l'acide cérotique et de quelques autres acides de cires qui tous cependant ont un point de fusion plus élevé (78°).

Le résidu noir de la distillation purifié comme celui de la cire de gondang fournit une masse cireuse se fondant à 52°, contenant C 84 et H 12.3 p. 100, d'un poids moléc. de ± 280 ($C_{20}H_{34}O$?).

---

c. Distillation sèche de la cire d'abeilles.

A 105° de l'eau et un peu d'acide se dégagent, à 150° passent les premières gouttes huileuses, puis le thermomètre monte rapidement jusqu'à 310°. Dans cet espace de temps beaucoup d'huile passe d'abord incolore, puis jaune, se figeant en une masse butyreuse. A 310° la température reste quelque temps constante et ne s'élève ensuite par un chauffage continu que jusqu'à 330°, puis redescend bientôt jusqu'à 250°.

Le distillé liquide était une huile faiblement jaunâtre, déposant par le repos un peu d'une substance cristallisée blanche (pt. de f. 60°); cette huile avait distillé surtout à 150° et à 235°. Le distillé brut fut chauffé avec une lessive de potasse et l'huile claire surnageante soumise à une distillation fractionnée. On ne réussit cependant pas à obser-

Digitized by Google

ver des points nets d'ébullition, ce qui s'accorde avec l'augmentation de la teneur en carbone des quatre fractions, dont les deux premières furent recueillies entre 180° et 200° les deux autres entre 220° et 250°.

1. fraction	*a*) 0.1851 gr.	donnèrent	0.5534 gr.	CO_2	et	0.2319 gr.	H_2O
„ „	*b*) 0.2340 „	„	0.7123 „	„	„	0.2852 „	„.
2°. „	*c*) 0.2724 „	„	0.8385 „	„	„	0.3412 „	„
„ „	*d*) 0.1474 „	„	0.4607 „	„	„	0.1948 „	„

Ces combustions indiquent les teneurs suivantes en carbone et en hydrogène.

Pt d'éb. 180°—200°	*a*)	C 81.54	et	H 13.91	p. 100.
	b)	„ 83.02	„	„ 13.55	„
Pt d'éb. 220°—250°	*c*)	„ 83.97	„	„ 13.55	„
	d)	„ 85.24	„	„ 14.69	„

Détermination du poids moléculaire de *d*.

0.336 gr. en 17.5 gr. de benzène élévaient le pt. d'éb. de 0°.230
0.531 „ „ „ „ „ „ „ „ „ „ „ 0°.367

Trouvé:		Calculé pour $C_{15}H_{30}$:
85.24	C	85.7 p. 100.
14.69	H	14.3 „ „
Poids moléc. 205—209		210.

Un hydrocarbure de la même composition, du même poids moléculaire et du même pt. d'éb. (240°—250°) a été isolé du pétrole.

Le distillé solide pressé dans du papier et recristallisé par l'alcool, donna deux fractions dont l'une qui se dissolvait plus facilement dans l'alcool fondait à 54° et l'autre plus difficilement soluble à 63°. Toutes les deux étaient encore des mélanges, qui furent bouillis avec de la potasse alcoolique. Le savon, séparé de la partie non saponifiable, fut décomposé par l'acide chlorhydrique, ce qui fournit un acide gras, qui fut décoloré par le charbon animal puis recristallisé par l'alcool. Son point de fusion se trouvait à 63°, sa composition était C 63.4, et H 12.8 p. 100 ($C_7H_{14}O_2$?).

Digitized by Google

La partie non saponifiable, purifiée, avait son point de fusion à 56°.

0.2410 gr. donnèrent 0.4594 gr. CO_2 et 0.2283 gr. H_2O; donc trouvé: C 85.64 et H 14.19 p. 100.

C'est sans doute un hydrocarbure de la série $C_n H_{2n}$, dont on en connaît déjà deux autres obtenus dans la distillation de la cire, à savoir le cérotène ($C_{27} H_{54}$, pt. de fus. 59°) et le mélène ($C_{30} H_{60}$, pt. de f. 62°); le pt. de f. observé était cependant exactement 56°. Le résidu de la distillation purifié comme celui de la cire de gondang, était une masse cireuse du pt. de f. 56°.

Ainsi que nous l'avons déja dit, on trouve dans la littérature ancienne des indications sur la distillation sèche de la cire p. e. que la cire des abeilles produit dans la distillation sèche du beurre de cire (Butyrum Cerae) et de l'huile de cire (Oleum Cerae). Le beurre contiendrait de l'acide palmitique ainsi que les hydrocarbures solides cérotène et mélène; l'huile est considérée comme un mélange d'hydrocarbures non examinés.

Après que les recherches que nous avons décrites furent terminées, la distillation de la cire a été examinée par rapport à l'hypothèse que le pétrole serait formé par la cire des couches de diatomées. (G. Krämer und A. Spilker, Das Wachs der Bacillariaceeën und sein Zusammenhang mit dem Erdöl. Ber. d. D. chem. Ges. XXXII. 2940. — C. Engler, Zur Geschichte der Bildung des Erdöls. Ibid. XXXIII. 7). Les premiers savants obtinrent 1°. de la cire de diatomées un distillé cristallisé se fondant entre 50° et 60° (C 83.4—83.9 et H 14.6—14.0°). 2°. de la cire minérale des carbures liquides comme le pétrole e. a. $C_{11} H_{24}$. 3°. de la cire de Carnauba et de la cire japonaise e. a. aussi du pétrole bouillant de 130°—290° du p. s. de 0.790, du poids moléc.

Digitized by Google

166—169 et de la composition C 84.9 et H 15.1 p. 100. C. Engler (l. c.) fait remarquer à l'occasion de ces recherches que toutes les huiles, graisses et cires produisent facilement du pétrole et il a obtenu, par distillation sous pression, de la cire des abeilles 44 p. 100 d'un pétrole passant entre 130° et 290°.

Laboratoire du Musée Colonial à Harlem.

Digitized by Google

Sur la densité de l'iodure cuivreux,

PAR *M.* W. SPRING.

Je me permets de signaler une erreur qui s'est répandue au sujet de la densité de l'iodure cuivreux. Cette erreur a déjà été cause de spéculations qui n'ont pu servir à rien et elle pourrait sans doute occasionner encore plus d'une perte de travail, si elle n'était rectifiée; j'ai éprouvé la chose par moi-même, comme on va le voir.

La densité de l'iodure cuivreux a été déterminée une fois seulement, en 1858, par Hugo Schiff et mentionnée comme égale à 4.41 [1]). Ce nombre, qui a été reproduit dans les plus importants ouvrages de chimie, conduit à ce résultat que lors de la combinaison du cuivre et de l'iode il se produirait une dilatation. En effet, le volume d'une molécule-gramme serait $\frac{190}{4.41} = 43.08$ c. c.; tandis que le volume des atomes grammes Cu et I étant respectivement $\frac{63}{8.92} = 7.06$ et $\frac{127}{4.95} = 27.67$, le volume de la somme des éléments Cu + I serait: $7.06 + 27.67 = 34.73$ c. c. Il résulte de la comparaison de 43.08 avec 34.73 que la combinaison de Cu + I serait accompagnée d'une augmentation de volume dépassant 24 % de la somme des volumes des éléments.

S'il en était vraiment ainsi, on devrait s'attendre, d'après ce qu'a montré la compression des corps solides, à ce que

[1]) Ann. der Chemie et Pharm. T. 108, p. 24; 1858.

Digitized by Google

l'iodure cuivreux se décompose sous une pression suffisamment élevée. L'expérience, que j'ai tentée, m'ayant montré qu'il n'en est rien, j'ai tenu à contrôler la densité donnée par Schiff, et j'ai constaté que cette densité est beaucoup en dessous de la réalité.

Voici les résultats obtenus; ils sont rapportés à l'eau à 4° et s'appliquent à l'iodure cuivreux pris dans les conditions physiques diverses mentionnées.

	Températures.	Densités.
1. CuI précipité, séché à l'air	15.0	5.563
2. CuI " " dans le vide sur H_2SO_4	14.5	5.672
3. CuI fondu	16.7	5.619
4. CuI comprimé à 8000 atm.	15.0	5.677

La substance N°. 1 renfermait encore 0.104 % d'humidité; si on l'exclut, pour ce motif, du calcul de la moyenne, on arrive au nombre 5.653 au lieu de 4.41 donné antérieurement. Comme Schiff s'était servi d'iodure précipité non desséché, il était possible qu'il ait eu affaire à une substance hydratée, CuI, H_2O (?). Pour contrôler cette supposition dans la mesure du possible j'ai déterminé aussi la densité du précipité lavé sans dessiccation, en suivant la méthode de Schiff. J'ai trouvé 5.289 à 15°. Si ce nombre est à la vérité plus petit que les précédents il s'écarte cependant trop de 4.41 pour permettre de dire que l'iodure non desséché diffère chimiquement de celui qui est sec.

Si l'on calcule, à présent, le volume d'une molécule gramme de CuI en se servant de la densité moyenne 5.653, on obtient: $\frac{190}{5.653} = 33.61$ c.c; c'est à dire un nombre plus petit que 34.73 qui se rapporte à la somme des éléments. Il en résulte donc que la formation de l'iodure cuivreux se fait avec contraction, ainsi que c'est le cas général dans la combinaison par addition.

Liège. *Institut de Chimie générale.*

Digitized by Google

L'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide pyruvique,

PAR *M.* A. W. K. DE JONG.

(*Premier Mémoire*).

M. de CLERMONT [1]), le premier qui étudia l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide pyruvique, a obtenu l'acide pyrotartrique en chauffant ces deux acides, tandis que M. BÖTTINGER [2]), en répétant cette expérience, constata aussi la formation de l'acide mésaconique. On ne sait pas jusqu'ici par quelles réactions ces deux acides sont formés de l'acide pyruvique, et il ne sera pas possible de formuler ces réactions, avant qu'on réussise à isoler un des produits intermédiaires. Il est vrai que M. BÖTTINGER a donné ses idées personnelles sur ce sujet, mais il n'était pas à même de prouver ses opinions théoriques par l'expérience.

Il a donné deux interprétations, tout à fait différentes [3]), pour la formation de l'acide pyrotartrique de l'acide pyruvique. L'auteur admet dans son premier mémoire, et il est le premier qui le suppose, que l'acide pyruvique possède par rapport à la formation de ses produits de condensation

---

[1]) Ber. d. D. ch. G. 6, p. 72.

[2]) LIEBIG's Ann. 188, p. 308.

[3]) LIEBIG's Ann. 172, p. 259 et 208, p. 126.

Digitized by Google

des propriétés analogues à celles de l'aldéhyde acétique. L'aldéhyde acétique donne par échauffement avec de l'acide chlorhydrique l'aldéhyde crotonique, et ainsi l'acide pyruvique peut donner par l'échauffement avec ce même acide le composé suivant:

$$\begin{array}{c} CH_3COCOOH \\ + \\ CHH_2COCOOH \end{array} = \begin{array}{c} CH_3CCOOH \\ \| \\ CHCOCOOH \end{array} + H_2O.$$

Quand on attribue à ce corps une certaine facilité de se décomposer, en perdant une molécule de bioxyde de carbone, on obtiendra un acide aldéhydique, non saturé, qui nous donne par l'addition d'une molécule d'eau l'acide pyrotartrique.

$$\begin{array}{c} CH_3CCOOH \\ \| \\ CHC\begin{array}{l}\diagup O \\ \diagdown H\end{array} \end{array} + H_2O = \begin{array}{c} CH_3CHCOOH \\ | \\ CH_2COOH \end{array}$$

L'idée principale de la seconde interprétation de M. Böttinger de la formation de l'acide pyrotartrique est, que l'acide pyruvique a la propriété de réagir de telle façon avec les éléments de l'eau, qu'une partie des molécules de l'acide est oxydée et que l'autre partie est réduite. Il y aura alors formation des acides lactique et acétique, qui donnent ensuite l'acide pyrotartrique.

Nous savons maintenant, parce que nos données par rapport à la formation des produits de condensation de l'acide pyruvique sont plus nombreuses, que la seconde interprétation de M. Böttinger ne peut pas être juste; et comme nous le verrons, sa première déduction, quoiqu'elle ait quelque vraisemblance, vu l'idée principale, n'est pas non plus en concordance avec les expériences. J'ai réussi, comme nous le verrons dans la partie expérimentale, à isoler un produit intermédiaire dans la synthèse de l'acide pyrotartrique par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide pyruvique. La formule moléculaire de notre corps est $C_6H_6O_5$. Il est donc

Digitized by Google

formé de deux molécules d'acide pyruvique par perte d'une molécule d'eau selon l'équation suivante:

$$2\,CH_3COCOOH = C_6H_6O_5 + H_2O.$$

En acceptant l'hypothèse, que les produits de condensation de l'acide pyruvique sont formés d'une manière, qui ne diffère pas au fond de celle des aldéhydes et acétones de la série grasse, nous arrivons à deux formules de structure pour notre corps. Par condensation aldolique on obtient:

$$CH_3COCOOH + HCH_2COCOOH = \begin{array}{l} \qquad\qquad\quad OH \\ CH_3C\!\!\!

„Da nun die Parabrenztraubensäure einerseits bei der Synthese der Methyldihydrotrimesinsäure entsteht, andererseits sich leicht in diese überführen lässt, so wird man sie mit hohem Grade von Wahrscheinlichkeit als das Zwischenproduct der Synthese auffassen dürfen; man versteht dann auch, warum die Brenztraubensäure sich bei der Condensation anders verhält wie das Aceton, das heisst, warum sie nicht Trimesinsäure liefert. *Strengbeweisend sind diese Thatsachen freilich nicht*, da die Parabrenztraubensäure durch alkalische Lösungen theilweise in Brenztraubensäure zurückverwandelt wird."

On verra dans un mémoire suivant que l'acide parapyruvique possède une tout autre formule.

Les propriétés analytiques du corps que j'ai isolé, étudiées jusqu'ici, sont toutes en concordance avec la seconde formule.

I. Le corps est une cétone, car il donne avec du chlorhydrate de phénylhydrazine une hydrazone $C_6H_6O_4 . Az . AzH . C_6H_5 + 2 H_2O$, du pt. d. f. de 191°—192°.

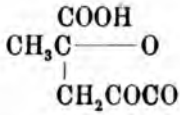
II. Il est un acide monobasique. En neutralisant l'acide à la température ordinaire avec du carbonate de baryte, on obtient un sel de baryte en aiguilles très solubles dans l'eau, donnant l'hydrazone du pt. de f. de 191°—192°. Aussi la titration à la température ordinaire donne le résultat que l'acide est monobasique.

III. Il est un acide lactonique. Quand on chauffe la solution de ce sel de baryte, il se transforme en un autre sel, moins soluble dans l'eau, qui donne avec du chlorhydrate de phénylhydrazine une hydrazone $C_6H_8O_5 . Az . AzH . C_6H_5 + 2 H_2O$, du pt. d. f. de 154°—155°. Le sel de baryte est un sel acide, comme la titration le prouve, et on obtient par neutralisation de sa solution avec du carbonate de baryte le sel neutre, qui donne aussi l'hydrazone du pt d. f. de 154°—155°. La titration donne le résultat que

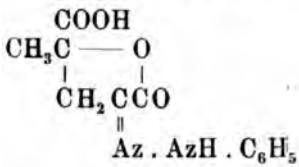
Digitized by Google

notre corps est monobasique, et qu'il devient bibasique quand on chauffe sa solution avec de l'hydrate de potassium.

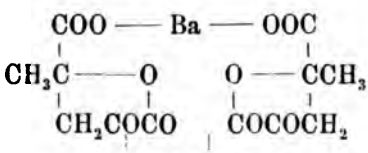
Notre formule



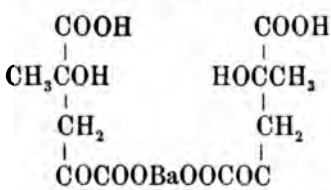
est à même de donner facilement l'interprétation de ces données. Un corps de cette formule de structure donnera une hydrazone (le corps fondant à 191°—192°).



Par neutralisation à la température ordinaire avec du carbonate de baryum on obtiendra le sel barytique de l'acide lactonique

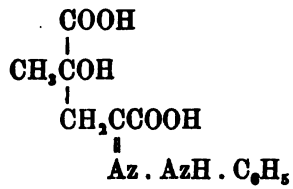


Mais, le groupement -COCOOH étant plus fort que -COOH, ce sel de baryum sera instable; par échauffement de la solution la liaison lactonique s'ouvrira et on obtiendra le sel acide barytique d'un acide bibasique.



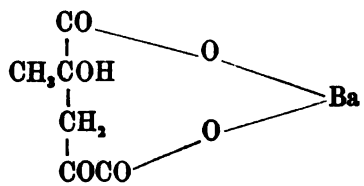
Ce sel de baryum donnera avec du chlorhydrate de phénylhydrazine l'hydrazone de cet acide bibasique (le corps fondant à 154°-155°).

Digitized by Google



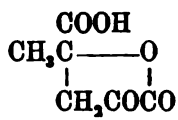
Le sel barytique acide donnera par décomposition avec de l'acide sulfurique l'acide libre, qui sur de l'acide sulfurique se convertit en lactone. L'expérience a confirmé ces prévisions.

En neutralisant la solution de ce sel barytique acide avec du carbonate de baryum on obtient le sel barytique



qui doit donner la même hydrazone.

Ainsi nos données sont toutes en concordance avec la formule



Selon la nomenclature de M. Richter elle est l'$\alpha.\gamma$-lactone de l'acide α-céto-γ-oxybutane-$\alpha.\gamma$-dicarbonique. Nous voulons donner sous peu d'autres arguments pour la structure de ce corps.

La partie expérimentale est divisée comme il suit.

I. Préparation de l'$\alpha.\gamma$-lactone de l'acide α-céto-γ-oxybutane-$\alpha.\gamma$-dicarbonique:

a. Par la décomposition de la combinaison de l'acide pyruvique et du sulfite de sodium avec de l'acide chlorhydrique;

Digitized by Google

b. par l'action de l'acide chlorhydrique aqueux sur l'acide pyruvique à la température ordinaire;

c. par l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur l'acide pyruvique à la température ordinaire;

d. par la condensation spontanée de l'acide pyruvique.

II. L'$\alpha.\gamma$-lactone de l'acide α-céto-γ-oxybutane-$\alpha.\gamma$-dicarbonique.

a. Le poids moléculaire.

b. La titration.

c. L'hydrazone de la lactone.

d. Le sel barytique de l'acide.

e. Le sel barytique acide de l'acide α-céto-γ-oxybutane $\alpha.\gamma$-dicarbonique.

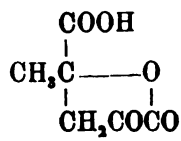
f. Le sel barytique neutre de cet acide.

g. L'hydrazone de cet acide.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I.

Préparation de l'$\alpha.\gamma$-lactone de l'acide α-céto-γ-oxybutane-$\alpha.\gamma$.-dicarbonique



a. Par la décompositon de la combinaison de l'acide pyruvique et du sulfite de sodium avec de l'acide chlorhydrique. L'acide pyruvique se combine facilement aux sulfites. Ces sels ont déjà été étudiés par M. Clewing [1]). On se procure le composé $CH_3COCOONa$ +

[1]) Journ. für prakt. Chem. (2) 17 p. 241.

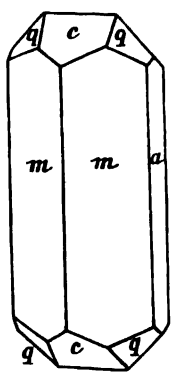
Digitized by Google

$NaHSO_3 + H_2O$, soit par addition de la quantité calculeé du sulfite neutre de sodium en solution concentrée à l'acide pyruvique, soit en ajoutant à la solution du pyruvate de sodium une solution concentrée du sulfite acide de sodium en quantité calculée. Cette solution donne, placée sur de l'acide sulfurique, des cristaux magnifiques en forme de prismes. Les analyses donnèrent les résultats suivants.

I. 0.4845 gr. donnèrent 0.2745 gr. CO_2 et 0.1267 gr. H_2O.
II. 0.3978 „ „ 0.2269 „ „ „ 0.1060 „ „
III. 0.3473 „ „ 0.2122 „ Na_2SO_4.
IV. 0.2379 „ „ 0.1464 „ „
V. 0.7361 „ „ après oxydation avec du chlorate de potassium et de l'acide chlorhydrique, par précipitation de la solution avec du chlorure de baryum 0.7408 gr. $BaSO_4$.

Trouvé: C 15.47, 15.55; H 2.90, 2.96; Na 19.81, 19.77; S 13.82.
Calculé: C 15.52; H 2.59; Na 19.83; S 13.79.
p. $C_3H_2O_3 + NaHSO_3 + H_2O$.

L'examen cristallographique a donné les résultats suivants.
Système cristallin: rhombique [1]) $a : b : c = 0.7485 : 1 : 0.5258$



Formes obtenues: m {110}; a {010}; c {101}; q {212}. (Voir la fig.).

Les cristaux sont toujours allongés selon l'axe c; les plans du prisme montrent souvent des plans vicinaux. Le plan des axes optiques est {100}.

	Mesuré:	Calculé:
(110) : ($\bar{1}$10) =	73° 37′ 18″	
(101) : (10$\bar{1}$) =	70° 10′ 30″	
(110) : (010) =	53° 9′ 50″	53° 11′ 21″
(212) : ($\bar{2}$12) =	52° 9′ 34″	51° 39′ 33″
(212) : (110) =	42° 24′ 10″	42° 17′ 28″

[1]) Ces déterminations ont été effectuées dans le laboratoire minéralogique d'Utrecht.

Digitized by Google

On peut se convaincre facilement, que ce composé est un sel de l'acide pyruvique non altéré, car la solution aqueuse de ce corps donne avec du chlorhydrate de phénylhydrazine après quelques moments un précipité de l'hydrazone de l'acide pyruvique, du point de fusion de 185°. L'analyse de cette hydrazone a donné le résultat suivant.

0.2310 gr. donnèrent 30.5 c.c. d'azote à 11°.2 et sous une pression de 758.7 m.m.

Trouvé: Az 16.—.
Calculé pour $C_3H_4O_2 . Az . AzHC_6H_5$: „ 15.74.

En solution concentrée la combinaison de l'acide pyruvique et du sulfite de sodium est décomposée par la quantité théorique d'acide chlorhydrique fort (p. s. 1. 14). Bientôt le chlorure de sodium se dépose. Ensuite le liquide, évaporé sur de l'acide sulfurique, est extrait avec de l'éther éthylique anhydre. Cette solution éthérique donne, après évaporation de l'éther à la température ordinaire, un sirop, qui se change après quelques mois en une masse solide d'aiguilles. Nous avons obtenu ainsi de 10.258 gr. du composé $C_3H_3O_3Na + NaHSO_3 + H_2O$ 1.72 gr. de l' α. γ-lactone dicarbonique. Séché entre du papier buvard, placé sur de l'acide sulfurique, le corps avait un point de fusion de 105°—106°.

0.4177 gr. donnèrent 0 6865 gr. CO_2 et 0.1566 gr. H_2O.
Trouvé: C 44.84, H 4.18.
Calculé pour $C_6H_6O_5$: „ 45.56, „ 3.80.

L'acide pyruvique s'était donc transformé et la probabilité était grande que cette condensation serait causée par l'action de l'acide chlorhydrique, employé en petit excès. Le dictionnaire de Würtz [1]) est dans l'erreur en disant que „l'acide chlorhydrique n'altère pas l'acide pyruvique à la température ordinaire." M. Böttinger [2]) a constaté plus tard en 1878,

---

[1]) 1876, p. 1273.
[2]) Liebig's Ann. 188, p. 304.

Digitized by Google

que l'acide pyruvique subit une transformation par l'acide chlorhydrique à la température ordinaire, mais il ne réussit pas à isoler le produit formé.

b. Formation de l' $\alpha.\gamma$-lactone de l'acide α-céto-γ-oxybutane-$\alpha.\gamma$.-dicarbonique par l'action de l'acide chlorhydrique aqueux sur l'acide pyruvique à la température ordinaire. J'ai placé $\pm$ 20 gr. d'acide pyruvique du point de fusion de 13° avec 15 c.c. d'acide chlorhydrique fort (p. s. 1.14) sur de l'acide sulfurique et de la chaux vive. Environ deux mois après l'acide pyruvique s'était tout à fait solidifié et $\pm$ 9 gr. de la lactone furent obtenus. Le point de fusion de cette masse était de 107°—108° après déssiccation entre du papier buvard, placé sur de l'acide sulfurique. L'analyse a fourni le résultat suivant.

0.3639 gr. donnèrent 0,6052 gr. CO_2 et 0.1303 gr. HO_2.
Trouvé: C 45.36; H 3.98
Calculé pour $C_6H_6O_5$: „ 45.56; „ 3.80.

Avec de grandes quantités (p, e. 100 à 200 gr.) d'acide pyruvique cette méthode donne cependant de mauvais résultats, parce que la cristallisation ne commence qu'après quelques mois et la solidification n'est pas finie au bout d'une année. On perd aussi en suivant cette méthode (voir plus haut) plus que la moitié de l'acide pyruvique, qui est absorbé par l'acide sulfurique et la chaux vive.

c. Formation de l' $\alpha.\gamma$-lactone de l'acide α-céto-γ-oxybutane-$\alpha.\gamma$-dicarbonique par l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur l'acide pyruvique à la température ordinaire. Pour éviter les difficultés, indiquées ci-dessus, je me suis servi de l'acide chlorhydrique gazeux. On a fait arriver (pendant huit jours environ) un courant de cet acide, séché par l'acide sulfurique, dans de l'acide pyruvique (du point de fusion de 13°), placé dans des tubes en U, jusqu'à ce que celui-ci commence à cristalliser. Placée sur de l'acide sulfurique, la masse s'était totalement solidifiée le lendemain. Le point de

Digitized by Google

fusion de cette masse, séchée entre du papier buvard, placé à son tour sur de l'acide surfurique, était de 107°—108°. Elle fut dissoute dans de l'éther; après évaporation spontanée du dissolvant on obtint un sirop, qui se solidifia lentement en formant des faisceaux d'aiguilles minces. Les cristaux furent séchés de la manière indiquée ci-dessus, avant que la masse se fût tout à fait solidifiée. Le point de fusion était alors de 115°—116°.

0.5347 gr. non recristallisés, donnèrent 0.8884 gr. CO_2 et 0.1871 gr. H_2O.
0.4204 „ recristallisés, donnèrent 0.7020 gr. CO_2 et 0.1543 gr. H_2O.

Trouvé: C 45.31, 45.54; H 3.89, 4.08
Calculé pour $C_6H_6O_5$: „ 45.56; „ 3.80.

d. Formation de l' $\alpha.\gamma$-lactone de l'acide α-céto-γ-oxybutane-$\alpha.\gamma$-dicarbonique par la condensation spontanée de l'acide pyruvique. On sait déjà depuis longtemps, que l'acide pyruvique se transforme après quelque temps. On ignore jusqu'ici si l'acide sirupeux, qu'on obtient par la condensation spontanée de l'acide pyruvique ou par son échauffement est le même, que l'acide sirupeux qu'on obtient par la décomposition spontanée des sels de l'acide pyruvique. M. Wolff [1]) dit de la condensation spontanée de l'acide pyruvique: „Ich konnte bisher nur feststellen, dass reine Brenztraubensäure beim Stehen sich langsam in eine zweibasische, gut krystallisirende Säure umwandelt, welche nach der Gleichung $2\,C_3H_4O_3 = C_6H_6O_5 + H_2O$ entsteht.

Diese Verbinding (die Brenztraubensäure, welche Kahlbaum in den Handel bringt, enthält beträchtliche Mengen dieser Verbindung) schmilzt gewöhnlich bei 112°—114°, in ganz reinem Zustande etwas höher (116°—117°) und ist sicherlich häufig für Brenzweinsäure gehalten worden. Ich vermuthe, dass ihre Bildung der des Mesityloxydes entspricht; ausführlichere Mittheilungen hoffe ich demnächst machen und dabei die Frage erörtern zu können, ob sich

[1]) Liebig's Ann. 305, p. 156 (Mars 1899).

Digitized by Google

die Brenztraubensäure wirklich in Brenzweinsäure überführen lässt." (Mars 1899). Jusqu'ici une publication ultérieure n'a pas paru, et nous en tirons la conclusion que M. Wolff a renoncé à cette étude. Nous nous occupions déjà de cette recherche, quand l'article de M. Wolff parut et quelques données datent déjà de 1898—99. Nous avons maintenant repris l'étude de cette action. La formule $C_6H_6O_5$ et le point de fusion (116°—117°), indiqués par M. Wolff, du composé obtenu de l'acide pyruvique par un repos prolongé, sont ceux de l' $\alpha.\gamma$-lactone d'acide α-céto-γ-oxybutane-$\alpha.\gamma$-dicarbonique, isolée par moi par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide pyruvique. Il est donc vraisemblable que ces composés soient identiques. Cette transformation de l'acide pyruvique, abandonné sur de l'acide sulfurique, va cependant très lentement et de grandes quantités demandent quelques années. Ainsi M. Wolff a été dans des circonstances avantageuses en se servant de l'acide pyruvique de Kahlbaum, qui était déjà condensé en grande partie. De l'acide pyruvique (du point de fusion de 13°), qui avait séjourné pendant trois ans dans un flacon, placé à son tour dans un exsiccateur, m'a donné aussi après deux mois environ la lactone (en plaçant un peu de l'acide dans une petite coupe sur de l'acide sulfurique). Le point de fusion était de 115°—116° après dessiccation.

0.2233 gr. donnèrent 0.3726 gr. CO_2 et 0.0861 gr. H_2O.
Trouvé: C 45.51; H 4.29.
Calculé pour $C_6H_6O_5$: „ 45.56; „ 3.80.

Ce corps posséda toutes les propiétés du composé, obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide pyruvique; il est donc l'$\alpha.\gamma$-lactone d'acide α-céto-γ-oxybutane-$\alpha.\gamma$-dicarbonique.

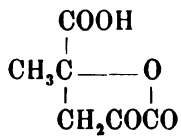
La lactone étant un peu hygroscopique, elle ne cristallise pas à l'air. Cette propriété de la lactone est un moyen de la distinguer facilement de l'acide pyrotartrique, qui cristallise bien à l'air.

Digitized by Google

II.

L'α.γ-lactone de l'acide α-céto-γ-oxybutane-α.γ-dicarbonique.

a. Poids moléculaire.



Nous avons déjà vu, que la lactone cristallise en aiguilles du point de fusion de 115°—116°, et que sa formule empirique est $C_6H_6O_5$. La détermination du poids moléculaire selon la méthode cryoscopique avec un thermomètre, divisé en $^1/_{10}$ degrés donna pour résultat que la formule moléculaire de la lactone est aussi $C_6H_6O_5$.

I. 0.5108 gr., dissous dans 15.22 gr. d'acide acétique anhydre, causèrent un abaissement du point de congélation de 0°.79.
II. 0.7629 gr. de même de 1°.18.
III. 1.1927 „ „ „ „ 1°.80.

Poids mol. Trouvé: 166; 166; 170.
Calculé pour $C_6H_6O_5$: 158.

b. Titration.

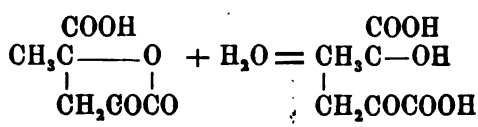
Le titrage de la lactone en solution aqueuse avec de l'hydrate de potassium $^1/_{10}$ n. a donné le résultat suivant. On s'est servi de papier de tournesol sensible et d'une baguette de verre à pointe étirée pour porter une petite goutte de la solution sur le papier. Après l'addition de 64.5 c.c. d'une lessive de potasse $^1/_{10}$ n. à 0.9701 gr. de la lactone à la température ordinaire, le papier rouge conserva sa couleur et le papier bleu se colora en rouge violet. En ajoutant encore quelques gouttes de KOH $^1/_{10}$ n., le papier rouge vira au bleu et le papier bleu se colora encore en rouge violet. Après l'addition de 60 c.c. KOH $^1/_{10}$ n. (ainsi

Digitized by Google

en totalité 124.5 c.c.) le papier bleu resta bleu. Après l'ébullition de cette solution, le papier rouge se colora en bleu. Il faut l'addition de 4.3 c.c. H_2SO_4 $^1/_{10}$ n. pour que le papier rouge conservât sa couleur; le papier bleu vira maintenant encore un peu au violet. L'addition de quelques gouttes de KOH $^1/_{10}$ n. donna une solution, qui colora le papier bleu encore un peu en violet.

Trouvé à la temp. ord.
le rouge vire au bleu 64.5; le bleu ne change pas 124.5; bouilli 120.2.
Calc. p. $C_6H_6O_5$: monobasique 61.4; bibasique 122.8.

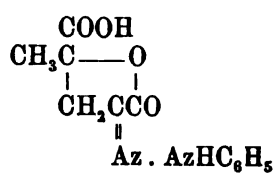
Ainsi par l'échauffement l'acide est devenu bibasique. Notre formule tient aussi compte de cette donnée, car par cet échauffement la liaison lactonique s'ouvre et on doit obtenir un acide bibasique.



Il existe donc trois séries de sels métalliques, c. a. d. les sels de la lactone, les sels acides et les sels neutres de l'acide α-céto-γ-oxybutane-α.γ-dicarbonique; et comme cela va sans dire deux hydrazones.

---

c. L'hydrazone de l'α.γ-lactone de l'acide α-céto-γ-oxybutane-α.γ-dicarbonique.



En ajoutant une solution diluée du chlorhydrate de phénylhydrazine à une solution diluée de la lactone, l'hydrazone se dépose en quelques minutes en forme d'aiguilles jaunes, minces, groupées en faisceaux. Elles fondent ordinairement

Digitized by Google

à 185°, à 191°—192° quand elles sont pures. Séchées à l'air, elles contiennent deux mol. d'eau de cristallisation, qu'elles perdent après quelque temps, sur de l'acide sulfurique, plus vite dans le vide.

I. 1.0564 gr., séchés à l'air, perdirent en poids dans le vide 0.1354 gr.
II. 0.3193 „ „ „ donnèrent 27.75 c.c. d'azote à 13°.9 et sous une pression de 745.4 m.m.

Trouvé: H_2O 12.81; Az 10.18;
Calculé pour $C_6H_6O_4 . Az . AzHC_6H_5 + 2 H_2O$: H_2O 12.69; Az 9.86.

III. 0.3095 gr., séchés sur de l'acide sulfurique, donnèrent 0.6499 gr. CO_2 et 0.1511 gr. H_2O.
IV. 0.3211 gr., séchés sur de l'acide sulfurique, donnèrent 0.6785 gr. CO_2 et 0.1522 H_2O.
V. 0.1261 gr., séchés sur de l'acide sulfurique donnèrent 12.25 c.c. d'azote à 12°.2 et sous une pression de 741.5 m.m.

Trouvé: C 57.27, 57.63; H 5.44, 5.28; Az 11.38.
Calc. p. $C_6H_6O_4 . Az . AzH . C_6O_5$: C 58.06; H 4.84; Az 11.29.

En ajoutant à une solution concentrée de la lactone une solution concentrée et chaude du chlorhydrate de phénylhydrazine, l'hydrazone se dépose sous forme d'une huile qui, au contact d'une baguette de verre, vient à cristalliser. Elle ne possède pas d'eau de cristallisation.

0.3182 gr. donnèrent 31 c.c. d'azote à 8°.5 et 753.7 mm.
Trouvé: Az 11.74.
Calculé pour $C_6H_6O_4 . Az . AzHC_6H_5$: „ 11.29.

Son point de fusion de 191°—192° est égal à celui des petites aiguilles.

Par l'addition d'une solution concentrée de chlorhydrate de phénylhydrazine à une solution concentrée de la lactone à la température ordinaire, on obtient aussi cette même huile. Par le repos elle se solidifie lentement et il arrive souvent qu'on pense qu'elle est déjà solide, quand elle contient encore une quantité d'huile. Elle fond cependant à 95°—105°. On peut constater la présence de l'huile en chauffant l'hydrazone avec de l'eau; elle se dissout et par refroidissement l'huile se dépose et ensuite aussi des aiguilles.

Digitized by Google

Les aiguilles dissoutes à chaud dans de l'eau se déposent toujours par le refroidissement en forme d'aiguilles. Cette propriété de la lactone de donner en solution concentrée une hydrazone huileuse est un moyen facile de l'identifier.

On peut facilement constater la présence de la lactone dans de l'acide pyruvique. Après l'addition du chlorhydrate de phénylhydrazine à l'acide pyruvique, dilué jusqu'à ce que l'hydrazone de l'acide pyruvique ne se dépose plus, le liquide filtré donne après quelques heures l'hydrazone de la lactone.

Le point de fusion de l'hydrazone de la lactone étant presque égal à celui de l'hydrazone de l'acide pyruvique, il est facile de se tromper entre les deux. M.M. Japp et Klingemann [1]) indiquent, et nous pouvons le confirmer, que le point de fusion de l'hydrazone de l'acide pyruvique est de 185°, tandis que M. E. Fischer [2]) l'a trouvé à 192°. Il se peut que M. E. Fischer ait eu en mains l'hydrazone de l'$\alpha.\gamma$-lactone de l'acide α-céto-γ-oxybutane-$\alpha.\gamma$-dicarbonique. Voici quelques propriétés, qui sont différentes pour ces deux hydrazones. L'hydrazone de notre lactone est plus soluble dans l'eau que celle de l'acide pyruvique; elle se dissout facilement dans l'eau chaude. Dissoute dans de la soude caustique, elle donne une solution d'un jaune intense (l'acide chlorhydrique dilué précipite de cette solution une hydrazone huileuse) qui, après quelque temps (10 à 20 min.) ou par l'ébullition, devient rose. Alors l'addition d'acide chlorhydrique ne précipite plus l'hydrazone; après quelque temps (sur de l'acide sulfurique) un autre composé se dépose.

L'hydrazone de l'acide pyruvique au contraire se dissout dans de la soude caustique en donnant une solution rose, qui reste rose aussi après l'ébullition. L'hydrazone de l'acide pyruvique se dépose tout de suite quand on ajoute à cette solution de l'acide chlorhydrique.

On voit par ces données que, tandis que l'hydrazone de la

---

[1]) Ber. d. D. ch. G. XX. p. 3285.

[2]) Ber. d. D. ch. G. XVII. p. 578.

Digitized by Google

lactone est décomposée par la soude caustique, l'hydrazone de l'acide pyruvique ne se transforme pas si vite; après quelques jours un corps amorphe brun se dépose de la solution de l'hydrazone de l'acide pyruvique dans de la soude caustique.

L'acide chlorhydrique dilué dissout à chaud l'hydrazone de la lactone et elle se dépose après refroidissement en aiguilles minces, groupées en faisceaux. L'hydrazone de l'acide pyruvique est moins soluble dans de l'acide chlorhydrique dilué, et cette solution donne après refroidissement les longues aiguilles de l'hydrazone.

L'hydrazone de la lactone est décomposée à chaud par de l'acide chlorhydrique fort. Quand on fait bouillir l'hydrazone avec cet acide, elle se dissout d'abord en donnant ensuite un précipité blanc. L'hydrazone de l'acide pyruvique ne se dissout que peu à chaud dans de l'acide chlorhydrique fort; elle se décompose et donne un corps brun rouge.

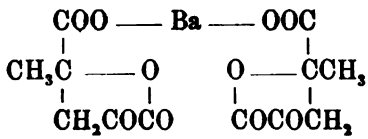
Je m'occupe à présent de ces décompositions de l'hydrazone de la lactone.

Celle-ci est soluble dans l'alcool et dans un mélange d'alcool et d'éther, insoluble dans l'éther. Elle se dépose d'une solution dans l'éther-alcool à l'état d'huile, qui devient cristalline après quelque temps. En solution l'hydrazone a une réaction acide. Elle se dissout facilement dans une solution de carbonate de potassium avec dégagement de bioxyde de carbone. Cette solution du sel de potassium de l'hydrazone (en excès) donne avec de l'acide chlorhydrique l'hydrazone huileuse et aussi les aiguilles du point de fusion de 191°—192°. Après échauffement, la solution du sel de potassium donne par l'additon de l'acide chlorhydrique cette même hydrazone. Ainsi la liaison lactonique n'est pas ouverte par cet échauffement. Le sel de baryum de la lactone cependant se transforme par échauffement en ouvrant la liaison lactonique, le groupement -COCOOH étant plus fort que le groupe -COOH. Mais par rapport à l'hydra-

Digitized by Google

zone, il n'existe plus cette différence, car COCOOH s'est transformé en -CCOOH.
‖
Az

Le sel de baryum de l'$\alpha.\gamma$-lactone de l'acide α-céto-γ-oxybutane-$\alpha.\gamma$-dicarbonique.



On obtient ce sel par la neutralisation d'une solution de la lactone avec du carbonate barytique à la température ordinaire. En ajoutant 6 gr. de $BaCO_3$ (1 mol.), bien pulvérisés, à 11 gr. de la lactone (plus de 2 mol.) dissous dans 60 gr. d'alcool de 50 %, on obtient une solution du sel qui, après filtration, donne avec de l'alcool de 99 % un précipité en aiguilles minces. On ajouta de l'alcool de 99 %, jusqu' à ce qu'un précipité vint à se déposer. Après quelques heures la solution s'était presque totalement solidifiée.

La masse fut filtrée, lavée avec de l'alcool de 99 %, jusqu'à ce que la réaction acide du filtratum eût disparu et ensuite séchée entre du papier buvard sur de l'acide sulfurique.

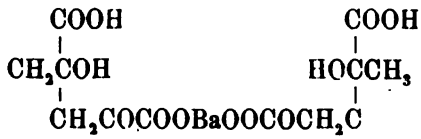
0.3510 gr. donnèrent 0.1698 gr. $BaSO_4$.
0.3099 „ „ 0.1497 „ „
Trouvé: Ba 28.43; 28.40.
Calculé pour $(C_6H_5O_5)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$: „ 28.66.

Ce sel de baryum est très soluble dans l'eau. Cette solution donne avec du chlorhydrate de phénylhydrazine l'hydrazone de la lactone du point de fusion de 191°—192°.

Par l'échauffement de sa solution il se transforme en sel acide de baryum de l'acide α-céto-γ-oxybutane-$\alpha.\gamma$-dicarbonique, donnant une hydrazone du point de fusion de 154°—155°.

Digitized by Google

e. Le sel barytique acide de l'acide α-céto-γ-oxybutane-α.γdicarbonique.



Le sel barytique de la lactone se transforme facilement en ce sel. Quand on fait bouillir la solution du sel barytique de la lactone pendant quelque temps, on obtient de la solution, évaporée partiellement, après refroidissement une croûte composée d'aiguilles.

0.3174 gr., séchés à l'air, donnèrent 0.1511 gr. $BaSO_4$.
Trouvé: Ba 28.—.
Calculé pour $(C_6H_7O_6)_2Ba$: „ 28.13.

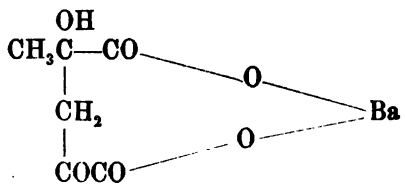
La titration de ce sel avec de la potasse $^1/_{10}$ n. donna le résultat, que 0.5315 gr. sont neutralisés par 19.5 c.c KOH $^1/_{10}$ n. La quantité théorique est 21.8 cc.

Le sel n'est pas si facilement soluble dans l'eau que celui de la lactone. Chauffé en solution concentrée il se décompose en donnant du bioxyde de carbone.

Par décomposition du sel avec la quantité théorique d'acide sulfurique on obtient, après filtration et évaporation de la solution sur de l'acide sulfurique, un sirop, qui cristallise lentement. Les aiguilles fondent à 115°—115°. Donc l'acide libre se transforme en lactone. Avec du chlorhydrate de phénylhydrazine le sel de baryum donne une hydrazone, cristallisée en aiguilles groupées en sphères; du point de fusion de 154°—155°.

Digitized by Google

f. **Le sel barytique neutre de l'acide α-céto-γ-oxybutane-α.γ-dicarbonique.**



On obtient ce sel par neutralisation à chaud de la lactone ou par celle du sel barytique acide avec du carbonate de baryum. La solution évaporée sur de l'acide sulfurique devient gommeuse. Par l'addition à la solution d'une petite quantité d'alcool de 99 %, le sel se dépose à l'état amorphe.

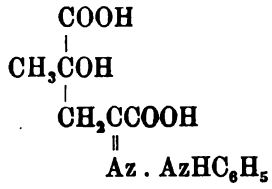
0.3056 gr., précipités par de l'alcool et séchés sur de l'acide sulfurique, donnèrent 0.2095 gr. $BaSO_4$.

Trouvé: Ba 40.31.
Calculé pour $C_6H_6O_6Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$: „ 40.53.

Le sel est facilement soluble dans l'eau. Il donne avec du chlorhydrate de phénylhydrazine l'hydrazone du point de fusion de 154°—155°.

---

g. **L'hydrazone de l'acide α-céto-γ-oxybutane-α.γ-dicarbonique.**



Nous avons déjà vu que l'on obtient cette hydrazone par l'addition du chlorhydrate de phénylhydrazine à une solution du sel acide ou du sel barytique neutre de l'acide α-céto-γ-oxybutane-α.γ-dicarbonique. Elle se dépose en aiguilles du point de fusion de 154°—155°.

Digitized by Google

0.2145 gr., séchés à l'air, donnèrent 0.3741 gr. CO_2 et 0.1212 gr. H_2O.
0.2632 „ „ „ „ 21.— c.c. d'azote à 8°.5 et sous une pression de 753.7 m.m.

Trouvé: C 47.57; H 6.29; Az 9.58.
Calculé pour $C_6H_2O_5 . Az . AzHC_6H_5 + 2H_2O$: „ 47.68; „ 5.96; „ 9.27.

L'hydrazone se dissout facilement dans une solution de carbonate de potassium. Par l'addition d'acide chlorhydrique elle se dépose de la solution concentrée en forme d'huile, qui se solidifie sous peu.

Comme il était à prévoir, la lactone donne par échauffement avec de l'acide chlorhydrique l'acide pyrotartrique, et avec de l'hydrate de sodium l'acide méthyldihydrotrimésique. Sous peu je donnerai une description détaillée de l'étude de ces décompositions de la lactone.

Utrecht, Mars 1901.

Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Digitized by Google

102

Contribution à la connaissance de la réaction de Friedel et Crafts,

PAR *M.* J. BOESEKEN.

(*Deuxième communication*).

Dans un mémoire antérieur [1]) j'ai démontré que la réaction de FRIEDEL et CRAFTS pour les cétones et sulfones purement aromatiques doit être envisagée comme divisée en trois phases:

I. $R.COCl + AlCl_3 = RCOCl.AlCl_3$

II. $RCOClAlCl_3 +$ Carbure aromatique $= RCOR_1AlCl_3 + HCl$

III. $R.COR_1AlCl_3 + nH_2O = RCOR_1 + AlCl_3.nH_2O$.

Pour la synthèse des cétones mixtes (contenant des radicaux gras et aromatiques) on pouvait s'attendre au même mécanisme. M. PERRIER l'a prouvé pour les chlorures de propionyle et de butyryle [2]); il a réussi à préparer les combinaisons du

---

[1]) Ce Recueil 19, p. 19.

M. PERRIER a dirigé mon attention sur une notice dans les comptes rendus du 5 Juin 1893, dans laquelle il donne la même explication du mécanisme de cette réaction. — Il base cette opinion sur la conduite de la combinaison $C_6H_5COClAlCl_3$ envers le diphényle, le rétène et le naphtol-β. Aussi dans sa thèse inaugurale de 1896 que ce savant a eu l'obligeance de m'envoyer, il énonça la même opinion et décrit quelques combinaisons analogues du chlorure d'aluminium avec des cétones, obtenues en faisant agir la combinaison nommée sur les hydrocarbures: fluorène, acénaphtène et phénanthrène.

[2]) Thèse, p. 15.

Digitized by Google

chlorure d'aluminium avec ces deux chlorures organiques, en ayant soin que la température ne dépassât 60°.— Avec le chlorure de butyryle il n'a pas obtenu de corps cristallisé, mais la masse sirupeuse obtenue en dissolvant une molécule du chlorure métallique dans une molécule du chlorure organique, mise en contact avec le diphényle, donnait sous dégagement d'acide chlorhydrique la combinaison double de butyryle-diphényle et de chlorure d'aluminium.

Ainsi:

$$C_3H_7COCl . AlCl_3 + C_{12}H_{10} = C_3H_7COC_{12}H_9 . AlCl_3 + HCl,$$

dont la cétone est facilement séparée par de l'eau.

Quant au chlorure d'acétyle, M. Perrier, se fondant sur les belles recherches de M. Combes [1]), accepte que ce chlorure serait le seul à faire exception à la règle.

Cette exception me semblait fort improbable et comme les expériences décrites ci-dessous le montrent, le chlorure d'acétyle se comporte comme ses homologues: il forme avec le chlorure d'aluminium une combinaison moléculaire, qui est attaquée par les carbures aromatiques sous formation de produits d'addition $R\text{-}CO\text{-}CH_3 . AlCl_3$, dont les cétones mixtes sont mises en liberté par de l'eau.

Quand on verse le chlorure d'aluminium (1 mol.) très finement pulvérisé en petites quantités dans une molécule de chlorure soigneusement purifié, qui est dilué, avec son poids de sulfure de carbone (le tout refroidi à —10°), le chlorure métallique se dissout sans dégagement d'acide chlorhydrique.

Après la dissolution on chasse le sulfure de carbone par un courant d'air sec et en évacuant. (Quand la température reste au-dessous de 0° les quantités d'acide chlorhydrique

---

[1]) C. R. **103**, p. 816 et Ann. de Ch. et Ph. (6e) XII, p. 199.

Digitized by Google

sont minimes). Puis on place la solution dans un exsiccateur évacué sur du pentoxyde de phosphore.

On obtient ainsi une masse gommeuse jaune clair, qui ne cristallise pas, même après un séjour de quelques mois dans des tubes scellés (à environ 8°). Pour l'analyse j'ai choisi la masse gommeuse après l'avoir abandonnée pendant trois jours à basse température dans un exsiccateur sur de la chaux caustique et de l'oxyde de phosphore; pour le dosage de l'aluminium et du chlore voir ce Receuil **19**, p. 20.

0.6933 grammes donnèrent 0.1702 gr. Al_2O_3 = 0.0901 gr. Al.
1.2730 „ „ 0.3154 „ Al_2O_3 = 0.1670 „ Al.
0.3000 „ exigèrent 55.7 c.c. $^1/_{10}$ N $AgAzO_3$ = 0.1977 Cl.
0.2419 „ „ 45.5 „ $^1/_{10}$ N $AgAzO_3$ = 0.1615 Cl.
Trouvé: Al 13.0, 13.1 Cl 65.9 et 66.8.
Calculé pour $CH_3COCl . AlCl_3$: „ 12.8; „ 67.0.

Quand on met ce corps en contact avec une molécule de benzène, dilué avec du sulfure de carbone (en refroidissant avec de l'eau glaciale) il se dissout lentement sous dégagement d'acide chlorhydrique. Quand ce dégagement diminue, le liquide se sépare en deux couches; la couche inférieure cristallise après quelque temps, surtout quand on chasse l'acide chlorhydrique et le sulfure de carbone en évacuant.

Le corps cristallisé est $C_6H_5COCH_3 . AlCl_3$. Il est jaune clair, et fond à 64° en se décomposant.

1.348 grammes donnèrent 0.2700 gr. Al_2O_3 = 0.1430 gr. Al.
0.3172 „ exigèrent 37.8 c.c. $^1/_{10}$ N. $AgAzO_3$ = 0.1342 gr. Cl.
Trouvé: Al 10.7; Cl 42.3.
Calculé pour $C_6H_5 . COCH_3 . AlCl_3$: „ 10.5; „ 42.0.

M. Perrier [1]) a décrit le même produit, qu'il a obtenu de l'acétophénone et du chlorure d'aluminium; il donne le point de fusion à 55° et de décomposition à 57°. En décomposant avec de l'eau glaciale on obtient l'acétophénone pur en de gros cristaux.

---

[1]) Thèse pag. 41 et 42.

Digitized by Google

J'ai préparé de la même manière l'acétyl-toluène et l'acétyl-xylène avec des rendements théoriques en partant de la combinaison gommeuse.

M. Combes [1]) a montré que, quand on chauffe un mélange de chlorure d'aluminium et de chlorure d'acétyle au point d'ébullition de ce dernier, l'action doit être représentée par l'équation.

$$3\,CH_3COCl + AlCl_3 = CH_3COCH_2COCH_2COCl\,.\,AlCl_3 + 2\,HCl$$

Cette combinaison organo-métallique est vivement attaquée par de l'eau sous formation de l'acétyl-acétone.

M. Combes a obtenu, en la faisant bouillir avec du benzène, quelques gouttes d'une huile, passant à environ 200° avec l'odeur de l'acétophénone. Probablement le produit de M. Combes n'était pas tout à fait exempt de chlorure d'acétyle (ou de $CH_3COCl\,.\,AlCl_3$). J'ai répété l'expérience à basse température; le produit de M. Combes n'est pas attaqué par le benzène et ses homologues; en le faisant bouillir avec ces hydrocarbures pendant quelques heures je n'ai pu constater qu'une résinification.

Pour prouver que les quantités d'acétophénone diminuent, si le chlorure d'acétyle peut subir la condensation de M. Combes, j'ai chauffé six fois trois molécules de ce chlorure (45 grammes), dilué avec du sulfure de carbone, avec une molécule de chlorure d'aluminium (25 grammes) à 40° pendant des temps différents; l'acide chlorhydrique dégagé fut dosé selon la méthode de M. Volhard. Après l'échauffement je plongeais les matras dans un bain de —10° (les quantités d'acide chlorhydrique encore dissoutes sont chassées par un courant d'air sec). Les résidus sont mélangés à basse température avec du benzène; après la réaction le produit est décomposé avec de l'eau glaciale et l'acétophénone est rectifiée deux fois.

---

[1]) Voir ibid.

Digitized by Google

Le tableau donne un aperçu des expériences.

Durée de l'échauffement.	Acide Chlorhydr. dégagé en molécules.	Acétophénone.
un quart d'heure	0.14	0.82
une demi-heure	0.59	0.64
une heure	1.04	0.46
deux heures	1.37	0.21
quatre heures	1.82	?
six heures	1.94	?

Avec les deux derniers échantillons je ne pouvais isoler que quelques gouttes, bouillant au-dessus de 180°.

Quant aux plus hauts rendements avec le chlorure d'acétyle, on peut manipuler à de très basses températures, quand on accélère la réaction en travaillant dans le vide [1]), mais on opère beaucoup plus facilement, plus rapidement et aussi plus avantageusement en employant un excès des deux chlorures en maintenant la température au-dessous de 30°. En outre il y a des corps comme l'iodobenzène, qui ne se laissent pas acétyler à 0°. J'ai obtenu le p. iodoacétophénone avec un rendement de plus de 70 %, en employant sur une molécule d' iodobenzène deux mol. des deux chlorures.

En tous cas il est nécessaire à cause des résinifications, d'arrêter la réaction quand le chlorure d'aluminium a disparu [2]).

---

[1]) Verley. Bulletin Soc. Chim. 5 Nov. 1897; p. 908.

[2]) Voir Ce Recueil 16, p. 297; Bull soc. chim. [3] XIX p. 349.

Digitized by Google

Corps aromatiques nitrés XIV.
Action du cyanure de potassium en solution alcoolique sur le chlorodinitrobenzène 1. 2. 4.

PAR *M.* W. J. VAN HETEREN.

M. LOBRY DE BRUYN avait démontre [1]) que le m. dinitrobenzène en solution méthyl- et éthylalcoolique est transformé en partie par 1 mol. de cyanure de potassium en éther méthylique et éthylique du nitrile de l'acide nitrosalicylique 1. 2. 3. avec formation de nitrite. Donc le $C_6H_4AzO_2AzO_2$ 1.3 donne les corps $C_6H_3AzO_2.CAz.OCH_3$ et $C_6H_3AzO_2.CAz,OC_2H_5$ 1.2.3., le groupe cyanogène s'étant placé entre les deux groupes nitro dont l'un est substitué par un oxyalkyle.

En poursuivant l'étude de cette réaction intéressante M. L. d. B. avait constaté [2]), que quelques autres substances méta-binitrées, quoique réagissant facilement avec le cyanure de potassium, ne faisaient pas naître des nitriles d'une constitution analogue, mais étaient totalement réduits en substances brunes amorphes, évidemment des dérivés azoïques ou azoxiques d'une constitution complexe. Il en était ainsi du dinitrotoluène et du dinitroxylène.

Il était pourtant de quelque intérêt d'examiner encore

---

[1]) Ce Rec. 2, 205.
[2]) Ce Rec. 14, 96.

Digitized by Google

d'autres substances métabinitrées dans le sens indiqué. Pour cette raison j'ai fait quelques expériences avec le chlorodinitrobenzène ordinaire 1. 2. 4 [1];

On sait que le chlore présent dans ce corps est apte à plusieurs substitutions directes, p. e. contre l'hydroxyle, les oxyalkyles, le groupe amido etc. La possibilité n'était par conséquent pas du tout exclue, qu'une substitution du chlore contre le groupe cyanogène eût lieu. L'expérience a prouvé que le chlore ne quitte pas le noyau benzénique; aussi n'ai-je pas réussi à mettre le groupe cyanogène à la place du chlore en opérant avec les cyanures de mercure et d'argent, des sels qui ne sont pas, comme le cyanure de potassium, des corps réducteurs. Les conditions dans lesquelles ces expériences ont été faites ont été bien variées; le résultat en a été pourtant négatif.

Quand on additionne une solution de 5 gr. de chlorodinitrobenzène dans 50 c. c. d'alcool éthylique, portée à 40°, d'une solution aqueuse aussi concentrée que possible de 1.7 gr. (1 mol.) de cyanure de potassium, on voit bientôt le mélange se colorer en rouge intense. La température s'élève peu à peu à environ 60° et un précipité brun foncé prend naissance. Une réaction distincte de nitrite formé se manifeste. Si l'on fait évaporer l'alcool à la température ordinaire et qu'on extrait le résidu foncé amorphe, qui doit être bien sec et pulvérisé, avec de l'éther, du chloroforme ou de l'éther de pétrole, celui-ci dépose bientôt un corps cristallisé presque incolore. Purifié par recristallisation dans l'alcool il fond à 112°. L'analyse a démontré que cette nouvelle substance est le dérivé chloré du corps qui se forme en partant du métadinitrobenzène, donc $C_6H_2Cl.AzO_2.CAz.OC_2H_5$. En voici le résultat:

---

[1]) Une quantité très suffisante de ce corps, qui a servi encore à d'autres études, a été mise à la disposition du laboratoire par M. M. Lepsius et Lang, Directeurs de la fabrique Griesheim-Electron à Francfort s. l. M. Je tiens à apporter ici tous mes remercîments à ces Messieurs. L. D. B.

Digitized by Google

0.1812 gr. ont donné 0.3172 CO_2 et 0.0710 H_2O.
0.1510 „ „ „ 16.80 c.c. d'Az (761 m.m. à 19°.5).
0.1555 „ „ „ 0.0946 gr. AgCl.
0.1262 „ „ „ 0.0818 „ „

Trouvé: C 47.65; H 4.3; Az 12.7; Cl 15.5, 16.0.
Calculé pour $C_9H_7O_3Az_2Cl$: „ 47.7; „ 3.9; „ 12.4; „ 15.7.

Le rendement est très petit, tout au plus de 5 p. 100, donc beaucoup moins notable que dans le cas analogue du métadinitrobenzène. La majeure partie du chlorodinitrobenzène est transformée en produits de réduction foncés, amorphes, solubles dans l'eau. Cette circonstance m'a empêché d'étudier de plus près quelques transformations de ce corps; j'ai constaté seulement que le groupe OC_2H_5 est présent. Car si l'on chauffe en tube scellé avec de l'acide chlorhydrique concentré à une température de ± 170° pendant 3 à 4 heures, on peut recueillir un gaz brûlant avec une flamme à bords verts. Ce fait, combiné avec la formation de nitrite et avec le résultat de l'analyse, rend assez certain, que sa constitution est celle donnée plus haut, et que la position relative des quatre groupes $Cl.AzO_2.CAz.OC_2H_5$ est 1. 2. 3. 4. ou bien $Cl.OC_2H_5.CAz.AzO_2$ 1. 2. 3. 4.

Si l'on fait réagir le chlorodinitrobenzène et le cyanure de potassium en solution méthylalcoolique on voit les mêmes phénomènes qu'en opérant en solution éthylalcoolique. Seulement il ne se forme pas de dépôt brun. Le résidu bien sec, obtenu en faisant évaporer la solution alcoolique dans un exsiccateur, est extrait par du chloroforme; après distillation de ce dissolvant on obtient une masse cristalline encore colorée qui, par recristallisation dans l'alcool avec du noir animal, donne des feuillettes jaunâtres, fondant à 163°. Le rendement est également très petit, de 5 p. 100 environ. En voici l'analyse.

0.1735 gr. ont donné 19.75 c.c. d'Az (768 m.m. à 16°).
0.1160 „ „ „ 0.0767 gr. AgCl.

Trouvé: Az 13.4; Cl 16.36.
Calculé pour $C_8H_5O_3Az_2Cl$: „ 13.2; „ 16.7.

Digitized by Google

La substance aura donc la formule

$$C_6 H_2 Cl . Az O_2 . C Az . O C H_3.$$

L'on voit que, conformément à la règle générale le dérivé avec le groupe $O C H_3$ a un point de fusion plus élevé que celui contenant $O C_2 H_5$ (163° et 112°).

Amsterdam, Janvier 1901.

Labor. de chim. organique
de l'Univ.

Digitized by Google

Corps nitrés aromatiques XV.
Sur la substitution du groupe nitro par oxyméthyle dans le dinitrochlorobenzène 1.3.5.

PAR *M.* A. C. DE KOCK.

On sait par les expériences de M. M. MICHLER [1]) KLINGER et PITSCHKE [2]) et LOBRY DE BRUYN [3]) sur les corps azoïques, que la réaction entre le m.dinitrobenzène en solution alcoolique et une lessive méthyl- ou éthylalcoolique est analogue à celle du mononitrobenzène, c. à d. qu'il se forme un corps azoxique, dans le cas du m-dinitrobenzène le dinitroazoxybenzène. D'autre côté M. LOBRY DE BRUYN [4]) a démontré, que le trinitrobenzène symétrique peut être aisément transformé en dinitroanisol, en chauffant ce corps pendant une demi-heure avec une solution diluée de méthylate de sodium.

De cette réaction l'on tire la conclusion, que la substitution directe, qui ordinairement n'est observée que chez les dérivés ortho ou para, peut aussi être réalisée, quand toutes les places méta sont occupées par des groupes nitro. Vu ces résultats, il était intéressant d'établir comment se comporterait le dinitrochlorobenzène symétrique en solution méthyl- et éthylalcoolique vis-à-vis du méthylate ou de l'éthylate de sodium.

---

[1]) Ber. d. D. ch. G. 7, 423.
[2]) Ber. d. D. ch. G. 18, 255.
[3]) Ce Rec. 13, 125.
[4]) Ce Rec. 9, 208.

Digitized by Google

Préparation du dinitrochlorobenzène 1. 3. 5.

Le dinitrochlorobenzène a été préparé selon la méthode de Bader [1]). Le trinitrobenzène est transformé d'abord en dinitraniline, en faisant bouillir ce corps en solution éthylalcoolique avec une solution de sulfure d'ammonium. Ensuite le groupe AzH_2 est remplacé par le chlore selon la méthode de Sandmeyer.

Or la préparation de la dinitraniline m'occasionnait d'abord de grandes difficultés; en opérant exactement selon les indications de M. Bader, (peu complètes d'ailleurs) je ne pouvais obtenir de quantités notables du corps cherché. Les efforts pour améliorer ce résultat, en me servant de plus de sulfure d'ammonium et en chauffant le liquide plus longtemps, étaient vains. Il était donc clair, que M. Bader ne pouvait pas avoir fait usage du $(AzH_4)_2S$, quoiqu'il il ne parle dans le mémoire mentionné que de: „Kochen mit Schwefelammonlösung". La réduction du trinitrobenzène fut essayée ensuite avec le AzH_4SH en solution éthylalcoolique, et cela donna aussitôt un bon résultat. Bientôt il se montra, que le AzH_4SH en solution aqueuse peut être tout aussi bien employé. On opère donc comme suit: 15 gr. de trinitrobenzène sont dissout dans 450 c.c. d'alcool de 96 p. 100 en faisant bouillir à réfrigérant ascendant. Quand le trinitrobenzène s'est dissous, on verse lentement par le réfrigérant environ 100 c.c. de la solution de AzH_4SH qui était préparée en partant d'une solution aqueuse d'ammoniaque de 30 p. 100. Ensuite le liquide est bouilli encore pendant une heure et versé alors dans 2 L. d'eau. Les flocons jaunes sont filtrés, dissous dans l'acide chlorhydrique de 25 p. 100 pour retenir une petite quantité de trinitrobenzène inattaqué, et précipités par de l'eau. Le corps était alors suffisamment pur pour la préparation du dinitrochloro-benzène.

Ceci fut fait selon la méthode de Sandmeyer en partant de la dinitraniline. Le rendement en dinitrochlorobenzène

---

[1]) Ber. d. D. ch. G. 24 p. 1653.

Digitized by Google

par cette réaction est assez petit; de 4 gr. de dinitraniline je ne pouvais obtenir que $1^1/_2$ gr. de dinitrochlorobenzène. Il se forme une huile brun-rouge, qui selon M. Bader ne serait que du dinitrochlorobenzène; cela n'est pourtant pas entièrement vrai. En tâchant de dissoudre cette huile dans l'alcool éthylique, il reste un corps résineux, non cristallisable, qui ne pouvait être examiné de plus près. Le rendement en dinitrochlorobenzène n'est pas notablement augmenté en se servant d'un réfrigérant ascendant. La volatilité de ce corps, dont parle M. Bader, ne semble donc pas être grande.

$C_6H_3(AzO_2)_2Cl + NaOCH_3$.

Une expérience provisoire m'avait appris, qu'en chauffant une solution méthylalcoolique de $C_6H_3(AzO_2)_2Cl$ avec une solution de méthylate de sodium, contenant environ 12 gr. Na par litre, la formation de nitrite s'accuse déjà après quelques instants, et la solution se colore en rouge foncé. Alors 3 gr. de $C_6H_3(AzO_2)_2Cl$ ont été bouillis à réfrigérant ascendant pendant une heure environ avec environ 30 c.c. de CH_3ONa. Le liquide rouge foncé fut abandonné pendant 24 heures à la température ordinaire, l'alcool méthylique s'était alors évaporé. Le résidu fut épuisé par de l'eau; la solution aqueuse avait une couleur brun rouge; il n'était pas possible d'en isoler directement un corps cristallisable; en concentrant la solution il se précipita un corps amorphe, qui ne fut pas examiné de plus près. Le reste, qui n'était pas soluble dans de l'eau, fut dissous dans de l'alcool éthylique et bouilli avec du noir animal. Le liquide fut filtré, et ensuite dilué par de l'eau. Par le refroidissement on vit se former de petits cristaux blancs qui, après quelques recristallisations dans l'alcool, montraient le p. d. f. de 91°.

Digitized by Google

L'action réductrice du méthylate de sodium semble l'emporter dans cette réaction sur l'action substituante du groupe nitro. Il en résulte que le rendement du nouveau corps est très petit. De 3 gr. du dinitrochlorobenzène on n'obtint que 300 m. gr. de ce nouveau produit.

L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants:

0.1442 gr. ont donné 0.2360 gr. CO_2 et 0.0471 gr. H_2O.
0.1566 „ „ „ 0.2555 „ „ „ 0.0479 „ „
0.1478 „ „ „ 9.2 c.c. d'Az (759 m.m. à 6°).
0.1604 „ „ „ 10.3 „ „ „ „ „
0.1472 „ „ „ 0.1141 gr. AgCl

Trouvé: C 44.6, 44.5; H 3.6, 3.4; Az 7.6, 7.8; Cl 19.16.
Calculé pour $C_7H_6O_3AzCl$: C 44.9; H 3.2; Az 7.5; Cl 18.9.
$= C_6H_3AzO_2 . Cl . OCH_3$.

$$C_6H_3(AzO_2)_2Cl + NaOC_2H_5.$$

La formation de nitrite est facile à constater. Jusqu'ici il ne m'a pourtant pas été possible d'isoler un corps cristallisable du liquide rouge. En distillant l'alcool éthylique et en épuisant le résidu par de l'eau et de l'alcool éthylique, je ne pus obtenir que des corps amorphes. La substitution du groupe nitro et en conséquence la formation de nitrite, semble donc n'être qu'une réaction très-accessoire ici; ceci n'est pas étonnant, car l'éthylate alcalin exerce une influence réductrice plus notable que le méthylate.

Il est à remarquer, comme résultat de cette étude, que dans le dinitrochlorobenzène c'est un des groupes AzO_2 et non le chlore qui est substitué par OCH_3.

Amsterdam
Février 1901.

Labor. de chim. organique de l'Université.

Digitized by Google

115

Corps aromatiques nitrés XVI.
Etude comparative des trois dinitrobenzènes III.
Action du monosulfure de sodium,

PAR *MM.* C. A. LOBRY DE BRUYN et J. J. BLANKSMA.

L'étude comparative des trois dinitrobenzènes [1]) était encore à compléter e. a. par un examen de la conduite de ces isomères vis à vis des monosulfures alcalins. Des expériences, annoncées en 1894 (l. c. p. 105—106), avaient été commencées déjà il y a six ans environ; plusieurs circonstances ayant empêché de les terminer, nous les avons reprises l'année dernière.

Quelques chimistes avaient constaté déjà que dans certains corps aromatiques halogénés nitrés le chlore ou le groupe nitro peuvent être substitués par SH ou par S. C'est ainsi que M.M. BEILSTEIN et KURBATOW avaient démontré que sur le $C_6H_3Cl.(AzO_2)^2$ 1.2.4 et le $C_6H_3Cl_2AzO_2$ 1.4.2. le sulfure d'ammonium n'exerce pas d'action réductrice mais fait remplacer le Cl, placé en 1, par SH ou par S, tandis que dans le corps $C_6H_3Cl(AzO_2)^2$ 1.3.4. le groupe AzO_2, placé en 3, subit cette même substitution par SH [2]).

---

[1]) Ce Rec. 13, 101, C. A. LOBRY DE BRUYN et ALPH. STEGER, ce Rec. 18, 9
[2]) LIEBIG'S Ann. 197, 75.

Digitized by Google

Plus tard M. Willgerodt [1]) a préparé le dinitrothiophénol $C_6H_3SH(AzO_2)^2$ 1. 2. 4 et l'acide thiopicrique ainsi que les sulfures correspondants, au moyen de KSH ou H_4AzSH et de K_2S ou $(H_4Az)_2S$. Enfin M.M. Nietzki et Bothof ont transformé le p-et o-$C_6H_4 . Cl . AzO_2$ au moyen de Na_2S en p.p- et o. o. $AzO_2C_6H_4$-S-$C_6H_4 . AzO_2$. [2])

Comme d'une part il avait été prouvé [3]) que dans l'o-et le p. dinitrobenzène un des groupes AzO_2 peut être remplacé aisément par OH, AzH_2, OCH_3 ou OC_2H_5 et que d'autre part M.M. Beilstein et Kurbatow, comme il vient d'être remarqué, avaient constaté que dans le $C_6H_3Cl(AzO_2)^2$ 1. 3. 4. un des groupes AzO_2 est apte à une substitution par le groupe SH, il était assez probable que les deux dinitrobenzènes réagissent également dans le sens d'une substitution directe. On verra par ce qui suit, qu'il en est bien réellement ainsi pour ce qui concerne l'orthodinitrobenzène, mais que l'isomère para subit une réduction.

I. *Orthodinitrobenzène et Na_2 S.* [4])

Nos expériences ont démontré que ces deux substances peuvent réagir de deux manières, d'après les équations:

$$\text{A. } C_6H_4(AzO_2)_2 + Na_2S = C_6H_4AzO_2 . SNa + NaAzO_2.$$

$$\text{B. } 2\ C_6H_4(AzO_2)_2 + Na_2S = AzO_2C_6H_4 . SC_6H_4AzO_2 + 2\ NaAzO_2.$$

Si l'on fait bouillir une solution alcoolique de 3 gr. d'o. dinitrobenzène pendant 15 min. avec 4 gr. de Na_2S + 9 aq. (1 mol. sur 1 mol.), l'on obtient une solution brun foncée. La présence de nitrite empêche la séparation de l'o. nitrothiophénol libre par addition d'un acide car l'acide nitreux, en

---

[1]) Ber. d. D. ch. Ges. 17. R. 352, 353.

[2]) Ber. d. D. ch. Ges. 27, 3261; 29, 2774.

[3]) Laubenheimer, Ber. d. D. ch. Ges. 9, 1826; 11, 1153; Lobry de Bruyn, Ce Rec. 13, 101.

[4]) Le Na_2S a été appliqué sous forme de son hydrate Na_2 S . 9 aq.

Digitized by Google

l'oxydant, le transforme en disulfure $AzO_2 . C_6H_4S_2C_6H_4AzO_2$, obtenu sous forme de cristaux jaunes, fondant à 195°. La présence dans la solution du nitrothiophénolate de sodium fut prouvée au surplus par la préparation de sulfures mixtes [1]).

En faisant bouillir selon l'équation B, deux mol. de dinitrobenzène (10 gr.) avec une mol. de Na_2S (7 gr.) on voit d'abord l'alcool (400 c. m. c.) se colorer de plus en plus en brun foncé. En continuant l'ébullition la solution se décolore partiellement; après deux heures environ la couleur est devenue légèrement rouge et au refroidissement des cristaux se déposent; recristallisés dans l'alcool ils fondent à 122°. Ce corps est l'o-o-dinitrodi-phénylsulfure de M.M. Nietzki et Bothof. En voici l'analyse.

0.2667 gr. ont donné	0.510 gr. CO_2	et 0.0734 gr. H_2O			
0.2722 „ „ „	0.5186 „ „	„ 0.079 „ „			
0.2714 „ „ „	24.05 c.c. d'Az	(766 m.m. à 21°).			
0.3174 „ „ „	28.7 „ „	(755 „ „ 19°).			
0.3040 „ „ „	29.2 „ „	(766 „ „ 22°).			
0.3086 „ „ „	27.4 „ „	(760 „ „ 20°).			
0.2334 „ „ „	0.1998 gr. $BaSO_4$.				
0.1934 „ „ „	0.1611 „ „				
0.3454 „ „ „	0.2958 „ „				

Trouvé: C 52.15, 52.0; H 3.05, 3.2; Az 10.2, 10.6, 10.2; S 11.74, 11.78, 11.8.
Calc. p.: „ 52.17; „ 2.90; „ 10.2; „ 11.60.
$C_{12}H_8O_4Az_2S$.

o-o-Dinitrodiphénylsulfoxyde. Si l'on ajoute à la température ordinaire de l'acide nitrique d'un p. sp. de 1,5 au dinitrodiphénylsulfure, celui-ci se dissout aisément sous formation de vapeurs brunes. Versée dans l'eau la solution donne des flocons qui, recristallisés dans l'alcool, se séparent sous forme de cristaux jaunes, fondant à 184°. Cette substance est le sulfoxyde $(AzO_2 . C_6H_4)^2SO$ inconnu jusqu'ici et formé, comme l'on sait, par la combinaison d'un atome d'oxygène au soufre.

---

[1]) Voir un mémoire prochain de M. Blanksma.

Digitized by Google

Analyse:

0.2532	gr. ont donné	0.4554	CO_2	et	0.0678	H_2O.
0.2602	„ „ „	0.4724	„	„	0.075	„
0.297	„ „ „	25.1	c. c.	d'Az	(764 m.m. à 20°).	
0.2038	„ „ „	17.8	„	„	(„ „ „).	
0.3066	„ „ „	25.7	„	„	(757 „ 17°).	
0.2244	„ „ „	0.177	„	$BaSO_4$.		
0.199	„ „ „	0.1581	„	„		

Trouvé: C 49.3, 49.5; H 2.95, 3.2; Az 10.0, 10.0, 9.7; S 10.9, 10.9
Calc. p. $C_{12}H_8O_6Az_2S$: „ 49.12; „ 2.74; „ „ 10.96.

o. o-Dinitrodiphénylsulfone. Si à une température plus élevée l'on expose le sulfure à l'action oxydante de l'acide nitrique il est transformé, d'après une réaction bien connue, en sulfone $(AzO_2 . C_6H_4)^2SO_2$. On chauffe pendant une heure à 180°; le produit obtenu, recristallisé dans l'alcool, se présente sous forme de petites aiguilles ayant l'éclat de la soie, fondant à 163°.

0,1052 gr. ont donné 0,0806 $BaSO_4$ = 10,5 p. c. de S. Calculé pour $C_{12}H_8O_6Az_2S$: 10.39.

En consultant la littérature nous avons vu que cette substance est identique au produit obtenu en 1856 par Gericke [1]) et plus tard par Colby et Laughlin [2]); le premier l'a obtenu en nitrant la sulfobenzide $C_6H_5)_2SO_2$, les deux derniers chimistes l'ont préparé en nitrant le diphénylsulfoxyde $C_6H_5)_2SO$. Par la préparation, que nous avons décrite, la position des deux groupes AzO_2, inconnue encore, est fixée.

II. *Métadinitrobenzène et* Na_2S.

Il était d'avance probable que l'action du sulfure de sodium sur le m-dinitrobenzène serait une action réductrice, comme pour le sulfure d'ammonium. L'expérience, tout en affirmant cette supposition, a démontré pourtant que cette

---

[1]) Liebig's Ann. 100, 211.
[2]) Ber. d. D. ch. G. 20, 198.

Digitized by Google

action réductrice est différente pour les deux sulfures. Car, tandis qu'en appliquant le sulfure d'ammonium on obtient la nitraniline, le sulfure de sodium donne lieu (outre à la formation de produits bruns amorphes) à celle du m.m. dinitroazoxybenzène. Ce corps fut reconnu par ses propriétés et son p. d. f. de 143°.

Nous avons fait bouillir pendant deux heures 4 gr. de m. dinitrobenzène en solution alcoolique avec 3 gr. de Na_2S 9 aq. La solution se colora en brun foncé.

Une solution aqueuse, contenant du thiosulfate de sodium, s'était séparée au fond du vase. La poudre brune, qui s'était déposée, lavée par de l'eau et de l'alcool, fut recristallisée dans l'acide acétique glacial, contenant un peu d'acide chromique; nous obtenions ainsi le dinitroazoxybenzène à l'état de pureté.

La formation de thiosulfate, constatée déjà par d'autres chimistes lors de réductions au moyen du sulfure d'ammonium [1]), a été expliquée par l'un de nous pendant ses recherches sur les transformations que peut engendrer le bisulfure de sodium [2]).

III. *Paradinitrobenzène et Na_2S.*

Nous avons remarqué déjà au début, que contrairement à ce que nous avions espéré, le p-dinitrobenzène n'engendre pas le remplacement d'un de ses groupes nitro par SNa et par S, mais que ce corps est réduit. Si l'on fait bouillir pendant une heure une solution alcoolique contenant 2 g. de p. dinitrobenzène et 3 g. de Na_2S . 9 aq., une poudre brune se dépose de la solution foncée.

Elle n'était que partiellement soluble dans de l'acide

---

[1]) Arppe. Liebig's Ann. 96, 113, Beilstein et Kühlberg, Liebig's Ann. 115, 14.

[2]) Voir le mémoire suivant de M. J. J. Blanksma.

Digitized by Google

acétique glacial. La partie insoluble était amorphe; la solution acétique abandonnait au refroidissement de beaux cristaux rouge orangé fondant à 220°, qui furent reconnus pour le p. p. dinitroazobenzène de M.M. WERNER et STRASNY [1]). Par oxydation avec de l'acide nitrique il a été transformé, d'après l'indication de ces chimistes, en p. p. dinitroazoxybenzène, corps jaune fondant à 192° [2]).

Amsterdam, Février 1901.

Laboratoire de chim. organ.
de l'Univ.

---

[1]) Ber. d. D. ch. G. **32**, 3272.

[2]) Dans la première partie de mon étude comparative des trois dinitrobenzènes j'avais indiqué (Ce Rec. **13**, 122) que, lors de la transformation par substitution directe du p. dinitrobenzène en p. nitrophénol par l'action des alcalis aqueux une action accessoire réductrice fait naître du p. p. dinitroazoxybenzène, fondant à 211° (avec 20 % d'Az.). Après l'apparition du travail de M.M. W. et S. j'ai constaté que la très petite quantité de ce corps était un mélange de p. p. dinitroazo-et-azoxybenzène (p. d. f. de 221° et 192°, et contenant 20.6 et 19.45 % d'Az.). L. D. B.

Digitized by Google

121

Substitutions et transformations au moyen du bisulfure de sodium,

PAR *M.* J. J. BLANKSMA.

Introduction.

On sait bien généralement qu'au moyen de sulfhydrates et de monosulfures alcalins on peut effectuer un grand nombre de substitutions; cependant les bisulfures et les polysulfures alcalins n'ont pas ou n'ont presque pas été étudiés dans cette direction dans la chimie organique. L'idée m'étant venue de faire quelques expériences avec le bisulfure de sodium et leur résultat ayant été positif [1]), j'ai consulté la littérature. J'ai vu que tout ce qui a été fait jusqu'ici sur l'application des polysulfures comme agents substituants est peu de chose, et n'a trait qu'à quelques cas appartenant au domaine des corps de la série aliphatique; en voici un résumé.

ZEISE [2]) en chauffant l'éthylsulfate (sulfovinate) de potassium avec du „hépar sulfuris", découvrit en 1834, simultanément avec le mercaptane, le bisulfure d'éthyle, qu'il nomma „thialöl."

---

[1]) Ce Rec. 19, 111, et Thèse de doctorat en chimie, Amsterdam 1900.

[2]) LIEBIG's Ann. 11, 1 (1834),

Digitized by Google

Morin, quelque temps après [1]), répétait les expériences de Zeise et analysa complètement le nouveau produit.

Cahours [2]) fut le premier qui se servit d'un bisulfure pur. Il a obtenu le bisulfure de méthyle en faisant réagir le K_2S_2 en solution alcoolique avec du chlorure de méthyle et du méthylsulfate de calcium. Par oxydation C. l'a transformé en un acide, reconnu par Muspratt [3]) comme de l'acide méthylsulfonique.

Enfin en 1886 Otto et Rössing [4]) ont communiqué en passant, que Milch a préparé le bisulfure d'éthyle en faisant réagir le bromure d'éthyle avec le K_2S_2.

Voici les seuls exemples que j'ai pu trouver, dans la littérature, qui aient trait à la formation de bisulfures organiques par substitution directe. Le nombre assez notable qu'on en connaît déjà a été préparé toujours par déshydrogénation de deux mol. d'un mercaptane au moyen d'iode, méthode découverte par Kékulé et Linnemann [5]), ou par application du permanganate.

Dans les expériences, dont je vais donner les particularités et les résultats, j'ai toujours fait usage d'une solution alcoolique de bisulfure de sodium, préparée en dissolvant un atome de soufre sur une mol. de monosulfure hydraté, donc du corps Na_2S. 9 aq. bien cristallisé et analysé [6]).

L'alcool était de 95 à 96 p. 100; le soufre était du soufre précipité, légèrement soluble dans une solution alcoolique de Na_2S.

Les substances avec lesquelles j'ai obtenu de bons résultats sont les suivantes.

---

[1]) Liebig's Ann. 32, 267.

[2]) Liebig's Ann. 62, 92. Ann. chim. Ph. 18, 257.

[3]) Jahrber. 1850, 453.

[4]) Ber. d. D. ch. G. 19, 3131.

[5]) Liebig's Ann. 123, 273.

[6]) Le sulfure de sodium que j'ai employé contenait un peu d'eaumère. 0.307 gr. ont donné 0.179 gr. Na_2SO_4, correspondant à Na_2S. 9.5 aq.

Digitized by Google

A. Série aromatique. Substitution d'un groupe AzO_2 ou d'un halogène, lié au noyau benzénique.

1. o. dinitrobenzène [1])
2. o. chloronitro —
3. o. bromonitro —
4. p. chloronitro —
5. p. iodonitro —
6. chlorodinitro — 1. 2. 4.
7. bromodinitro — „
8. dichloronitro — 1. 4. 2.
9. dibromonitro — „
10. chlorodinitro — 1. 3. 4.

B. Série aliphatique. Substitution d'un halogène non lié au noyau benzénique.

1. bromure d'allyle.
2. bromure d'éthylène.
3. acide monochloracétique.
4. chlorure de benzyle.
5. chlorure de benzyle orthonitré.
6. chlorure de phtalyle.
7. chlorure de fluoresceïne.

C. Conclusions.

Le mode opératoire est à peu près le même pour tous les cas; il est très simple. L'on n'a qu'à faire bouillir la solution alcoolique (sur 5 gr. Na_2S 9 aq. environ 100 c.c. d'alcool) de Na_2S_2 avec la quantité équivalente de la substance pendant un temps plus ou moins long (de quelques minutes à une ou deux heures). L'on voit presque toujours

---

[1]) L'étude de la réaction entre l'o. dinitrobenzène et le Na_2S_2 a éclairci en même temps celle entre ce même corps et le sulfure d'ammonium (voir p. 126).

Pour le m. et p. dinitrobenzène voir la note suivante, p. 141.

Digitized by Google

la solution se colore d'abord en brun foncé, coloration due à la formation de substances XS.SNa [1]); en continuant l'ébullition, le liquide se décolore plus ou moins. Les produits nouveaux se séparent quelques fois pendant l'ébullition, ou bien pendant le refroidissement; par addition d'eau on peut souvent compléter la séparation.

Les bisulfures aromatiques sont peu solubles dans l'alcool, même à l'ébullition; ils se dissolvent aisément dans l'acétone. Si l'on ajoute de l'alcool chaud à cette dernière solution, on les obtient souvent au refroidissement sous forme de beaux cristaux.

Toutes les réactions avec le Na_2S_2 passent à peu près quantitativement.

Pour le dosage du Cl et du S il a fallu chauffer les corps aromatiques en tube scellé avec de l'acide nitrique à une température d'au moins 300° pour détruire totalement la substance. Souvent ces deux éléments ont été dosés simultanément dans un même échantillon.

A. *Substitution d'un groupe AzO_2 ou d'un halogène lié au noyau benzénique.*

1. Orthodinitrobenzène. 10 gr. (2 mol.) dissous dans de l'alcool ($\pm$ 200 c. c.), et bouillis avec une solution alcoolique concentrée de 8 gr. Na_2S (1 mol.) et 1 gr. S, se sont transformés totalement après une demi-heure de chauffage. Le bisulfure, formé d'après l'équation:

$$2\,C_6H_4(AzO_2)^2 + Na_2S_2 = AzO_2.C_6H_4S.SC_6H_4AzO_2 + 2\,NaAzO_2$$

[1]) Voir sur ce point une note suivante sur les polysulfures, p. 144.

Digitized by Google

se dépose déjà pendant la réaction; recristallisé dans l'acétone il fond à 195°. Cleve a obtenu déjà l'o. o-dinitrodiphényldisulfure par réduction de l'acide o-nitrobenzènesulfonique au moyen d'acide iodhydrique [1]).

Analyse:

0.2262 gr. ont donné 20.9 c. c. d'Az (770 m. m. à 23°)
0.250 „ „ „ 19.8 „ „ „ 22°
0.1316 „ „ „ 0.206 gr. $BaSO_4$.
0.1084 „ „ „ 0.692 „ „

Trouvé: Az 9.0, 9.0; S 21.5, 21.45.
Calculé p. $C_{12}H_8O_4Az_2S_2$: „ 9.1, S 20.78.

Traité par de l'acide nitrique de 1.5 le bisulfure se dissout avec développement de vapeurs rouges, et se transforme en acide o-nitrobenzènesulfonique. Ce corps a été préparé déjà, avec ses isomères, par Limpricht [2]) tout aussi bien en nitrant l'acide benzènesulfonique qu'en sulfonant le nitrobenzène. L'on sait que dans ces deux cas le dérivé méta se forme en majeure partie; la séparation des deux autres isomères, qui ne sont que des produits accessoires, a été effectuée par Limpricht par recristallisation fractionnée des deux sulfamides. Il n'a pas isolé l'acide libre à cause de sa solubilité considérable dans l'eau. J'ai réussi pourtant par évaporation répétée, à obtenir un liquide exempt d'acide nitrique, qui au refroidissement se prenait en une masse de cristaux longs, blancs, très-hygroscopiques, fondant à 70° (le thermomètre placé dans la masse cristallisante).

Il se peut que le vrai p. d. f. soit un peu plus élevé.

Comme le bisulfure est facile à préparer (également, comme on le verra plus loin, en partant de l'o. chloro-ou-bromonitrobenzène) et que son oxydation en acide o.nitrosulfonique est une réaction à peu près quantitative, la préparation de ce corps par la voie indiquée est fort recommandable.

---

[1]) Ber. d. D. ch. G. 20, 1534; 21, 1099.
[2]) Liebig's Ann. 177, 60.

Digitized by Google

J'ai transformé encore l'acide nitrosulfonique en son chlorure o. $C_6H_4AzO_2 . SO_2Cl$ (p. d. f. 68°) et en son amide (p. d. f. 186°), corps préparés déjà par LIMPRICHT.

Action du sulfure d'ammonium sur l'o. dinitrobenzène. Il est à propos de traiter ici de cette réaction, qui jusqu'ici n'a été que partiellement éclaircie. KÖRNER [1]) et RINNE et ZINCKE [2]), qui à peu près simultanément ont découvert l'o. dinitrobenzène, ont établi sa constitution par sa transformation en o. nitraniline au moyen de sulfure d'ammonium. Les deux derniers chimistes font remarquer pourtant, qu'outre ce produit de réduction, une quantité très petite d'une autre substance, contenant de l'azote et du soufre, prend naissance. LAUBENHEIMER [3]) qui a répété cette expérience, mais en faisant emploi d'une solution alcoolique de potasse, dans laquelle passait un courant rapide d'hydrogène sulfuré, a constaté la formation en quantité notable d'une substance qui „est identique ou analogue à celle qui est mentionnée par RINNE et ZINCKE". Il n'a pourtant pas étudié ce corps de plus près.

Il était probable d'avance, vu le résultat obtenu par M. LOBRY DE BRUYN et par moi en ce qui concerne la transformation de l'o-dinitrobenzène au moyen du Na_2S en o. o. dinitrodiphénylmonosulfure [4]), que le sulfure d'ammonium réagirait non seulement par réduction mais tout aussi bien par substitution.

J'ai donc fait bouillir pendant une heure environ une solution alcoolique d'o-dinitrobenzène, additionnée d'une solution concentrée, aqueuse de $(H_4Az)_2S$. Au refroidissement des cristaux jaunes, fondant à environ 160°, se déposaient.

---

[1]) Gazz. chim. 1874, 358.
[2]) Ber. d. D. ch. G. 7, 1374.
[3]) Ber. d. D. ch. G. 11, 1156.
[4]) Voir le mémoire précédent.

Digitized by Google

Ceux-ci furent dissous dans de l'acide nitrique concentré de 1,5 et la solution fut chauffée au bain-marie, jusqu'à ce que les vapeurs rouges eussent disparu. En mélangeant avec de l'eau j'obtins un précipité blanc floconneux qui, recristallisé dans l'alcool, donna les cristaux du diphénylsulfoxyde, fondant à 184°. Le liquide aqueux, filtré, évaporé, donna les cristaux hygroscopiques de l'acide o. nitrosulfonique. Le produit brut fondant à environ 160° constitue p. c. un mélange du monosulfure (p. d. f. 123°) et du disulfure (p. d. f. 195°). Ceci fut prouvé au surplus en isolant les deux corps par recristallisation fractionnée dans l'alcool, le bisulfure y étant très peu, le monosulfure y étant assez soluble.

Le liquide-mère, qui avait déposé le mélange des deux sulfures, contenait encore de l'o-nitraniline; ce corps fut isolé par distillation avec de la vapeur d'eau.

L'on voit p. c. que trois réactions se passent simultanément. Le sulfure d'ammonium exerce une influence réductrice et engendre une substitution directe comme le Na_2S; par ces deux réactions l'o-nitraniline et l'o. o. dinitrodiphénylmonosulfure sont formés; le soufre, qui lors de la réduction a pris naissance, forme cependant le bisulfure d'ammonium qui de son côté, par remplacement direct, fait naître le bisulfure: $(AzO_2C_6H_4)_2S_2$.

---

2. o. Chloronitrobenzène et 3. o. Bromonitrobenzène.

Dans le but d'examiner si un halogène placé en ortho par rapport à un groupe AzO_2 était à même d'être substitué sous l'influence du Na_2S_2, j'ai fait bouillir une solution alcoolique ($\pm$ 200 c.c.) de 5 gr. du premier corps avec 4 gr. Na_2S . 9 aq. + 0.5 gr. S. (2 mol. sur 1 mol.) et 3 gr. du dernier corps avec 2 gr. Na_2S . 9 aq. + 0.26 gr. S. (2 mol. sur 1 mol.). Après 1 à 2 h. d'ébullition j'obtins des cristaux jaunes qui, après quelques recristallisations

Digitized by Google

dans l'alcool, fondaient à 195° et qui, traités par de l'acide nitrique, pouvaient être transformés en acide o. nitrobenzène-sulfonique.

Une substitution directe a donc eu lieu d'après l'équation:
$2\,C_6H_4AzO_2 . Cl + Na_2S_2 = (C_6H_4AzO_2)_2S_2 + 2\,NaCl$.

---

4. p. Chloronitrobenzène et 5. p-iodonitrobenzène. La réaction effectuée de la façon qui vient d'être décrite et avec des quantités à peu près égales a donné lieu dans les deux cas à la formation, par substitution directe, du p. p. dinitrodiphényldisulfure, fondant à 170°. A l'analyse

0.103 gr. ont donné 0.1576 gr. de $BaSO_4$.
Trouvé: S 20.8.
Calculé p. $C_{12}H_8O_4Az_2S_2$: S 21.0.

Ce corps a été préparé déjà par Leuckart [1]) en traitant le diazotate de la p. nitraniline avec le xanthogénate de potassium.

Il donne comme p. d. f. 168° à 170°. Il n'a pas observé à ce qu'il paraît que les cristaux de cette substance jouissent de la propriété remarquable d'éclater avec force en une poudre fine, qui est projetée contre les parois du tube au moment où une température de 134° est atteinte. Cette température est un point de transition; en laissant se refroidir la substance fondue à 170° on voit inversement que la masse solide change son aspect (forme cristalline) à cette même température.

Willgerodt [2]) et plus tard Bamberger [3]) et Kehrmann et Bauer [4]) ont obtenu également un p. p. dinitrodiphényldisulfure en oxydant le p. nitrothiophénol $C_6H_4AzO_2 . SH$, soit par l'oxygène de l'air, soit par du permanganate de

---

[1]) J. pr. Ch. (2). 41, 199. (1890).
[2]) Ber. d. D. ch. G. 18, 332.
[3]) Ber. d. D. ch. G. 29, 2362.
[4]) Ber. d. D. ch. G. 29, 282.

Digitized by Google

potassium; le p. d. f. en a été trouvé pourtant à 181°. B. et K., en appelant l'attention sur cette différence, font remarquer, que le corps de LEUCKART doit être différent de celui qui a été obtenu par W. et par eux, ou bien qu'il a été impur. BAMBERGER a répété les expériences de LEUCKART, et il a obtenu alors un corps fondant également à 180°— 181°. Or le disulfure obtenu par moi au moyen du bisulfure de sodium a le même p. d. f. que celui qui a été préparé par LEUCKART, et je n'ai pas réussi à le faire monter par des recristallisations réitérées. Aussi ai-je préparé le disulfure d'après la méthode de WILLGERODT. Son point de fusion est de 181°; tous les deux présentant la propriété intéressante de faire entendre lors de leur cristallisation dans l'alcool chaud un bruit crépitant, qui devient plus fort si l'on remue le liquide et qui finit bientôt au refroidissement.

Je tâcherai encore d'éclaircir ces points contradictoires et ces phénomènes intéressants.

Il résulte toutefois de ces observations que les halogènes peuvent également être substitués par S_2.

Le disulfure m'a servi encore de point de départ pour la préparation de l'acide p. nitrobenzènesulfonique et de quelques-uns de ses dérivés, non encore connus à l'état de pureté. L'acide lui-même est obtenu aisément, comme son isomère, en oxydant le disulfure par de l'acide nitrique de 1.5; en évaporant la solution diluée on le retient aisément sous forme de beaux cristaux longs, hygroscopiques, fondant à 95°. Il est chose facile de le transformer, par l'intermédiaire de son sel ammoniacal, en son chlorure $AzO_2 . C_6H_4SO_2Cl$ et celui-ci, au moyen de carbonate d'ammoniaque, en sulfamide. Le premier, recristallisé dans l'éther, fond à 76°, le dernier, recristallisé dans l'eau bouillante, à 178°.

J'ai remarqué déjà (p. 125) que LIMPRICHT a eu entre les mains un mélange des acides o- et p-nitrobenzènesulfonique, qu'il a tâché de séparer par recristallisation des sulfamides. Il est bien probable, d'après ses indications,

Digitized by Google

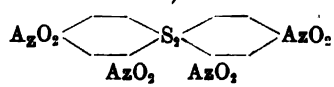
qu'il n'a pas réussi à obtenir des produits purs. Son p. nitrobenzènesulfochlorure est décrit comme „huile rouge", tandis que j'ai pu préparer un corps solide. et son p. nitrobenzènesulfamide fond à 131°; le mien à 178°. Ces points de fusion sont aussi en concordance avec quelques règles générales qu'on a reconnues en ce qui concerne ces classes de corps. D'abord l'on sait que presque toujours les corps de la série para ont un point de fusion plus élevé que leurs isomères des deux autres séries; les deux sulfochlorures se comportent dès à présent conformément à cette règle (para 76°, ortho 68°); d'autre part on a remarqué [1]) que les sulfamides comptent précisément parmi les corps qui font exception à cette règle; or le p. d. f. de la p-sulfamide est de 178° et celui de l'ortho-sulfamide de 186°.

L'on voit que par l'application du bisulfure de sodium à la préparation des bisulfures et par oxydation de ces derniers on est à même d'obtenir des acides sulfoniques, qui par sulfonation directe ne sont pas, ou difficilement accessibles.

---

6. Chlorodinitrobenzène 1.2.4 et 7. bromodinitrobenzène 1.2.4. Si l'on mélange une solution de 13.3 gr. de $C_6H_3Cl(AzO_2)^2$ dans 500 c. c. d'alcool avec une solution alcoolique concentrée de 8 gr. Na_2S. 9 aq. + 1 gr. S. (2 mol. sur 1 mol. Na_2S_2) la réaction qui se manifeste est de beaucoup plus violente que dans les cas mentionnés déjà. Ceci tient au fait bien connu, que la substitution de l'halogène dans le corps binitré va beaucoup plus facilement que dans les corps p- ou o-mononitrés.

L'alcool peut donc s'échauffer spontanément jusqu'à ébullition. Le produit de la réaction, le tétranitro-diphényldisulfure



[1]) Beilstein I. 39. où sont cités Lenz, Ber. 12, 582; Laar, Ber. 14, 1930.

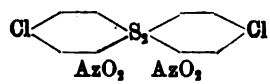
Digitized by Google

se sépare pendant la réaction, car il est à peu près insoluble, tout aussi bien dans l'alcool chaud que dans l'alcool froid. Il faut le débarrasser du NaCl par le lavage à l'eau. Le corps détone à 280° sans se fondre, observation faite déjà par WILLGERODT [1]), qui a préparé ce disulfure par oxydation du dinitrothiophénol, et l'a transformé en acide dinitrobenzènesulfonique; j'ai également effectué cette réaction.

Le bromodinitrobenzène se comporte tout à fait comme le dérivé chloré.

---

8. p. Dichloronitrobenzène 1.4.2. Le chlore placé en 1 est remplacé aisément. En faisant bouillir 6.4 gr. $C_6H_3Cl_2 . AzO_2$ (2 mol.) en solution alcoolique avec 4 gr. Na_2S. 9 aq. + 0.5 gr. S. (1 mol. Na_2S_2) pendant environ une heure, l'on obtient au refroidissement des cristaux jaunes qui, recristallisés dans un mélange d'acétone et d'alcool, fondent à 212°. C'est le corps



4. 4.'dichloro 2. 2.'dinitrodiphénylsulfure [2]).

0.1288 gr. ont donné 0.1006 gr. AgCl et 0.1673 gr. $BaSO_4$.
Trouvé: Cl 19.35; S 17.17.
Calculé pour $C_{12}H_6O_4Az_2Cl_2S_2$: „ 18.85; „ 17.0.

On l'obtient également au moyen de $(H_4Az)_2S_2$.

L'acide nitrique le transforme en acide chloronitrosulfonique, inconnu jusqu'ici, dont le sel de sodium par traitement avec du pentachlorure de phosphore donne le sulfochlorure, sous forme de beaux cristaux blancs, fondant de 78—79°.

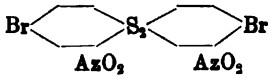
---

[1]) Ber. d. D. ch. G. 17, R. 352.

[2]) M.M. BEILSTEIN et KURBATOW (LIEBIG's Ann. 197, 79) ont eu déjà ce corps entre les mains. Ils l'ont considéré pourtant comme du chloronitrothiophénol (voir un mémoire prochain).

Digitized by Google

9. p. Dibromonitrobenzène 1.4.2. Ce corps traité de la même façon avec du bisulfure de sodium, donne lieu à une transformation tout à fait analogue à celle qu'engendre le dérivé bichloré. On obtient aisément, sous forme d'aiguilles jaunes, le 4.4.'dibromo 2.2.'dinitro diphényldisulfure,

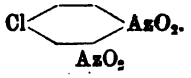


fondant à 174°. Il est facilement soluble dans l'acétone et peu soluble dans l'alcool.

0.1687 gr. ont donné 8.8 c.c. d'Az (763 m.m. à 15°).
0.1182 „ „ „ 0.0948 gr. AgBr.
0.1233 „ „ „ 0.1218 „ $BaSO_4$.
Trouve: Az 6.15; Br 34.11; S 13.6.
Calculé pour $C_{12}H_6O_4Az_2Br_2S_2$: „ 6.01; „ 34.35; „ 13.75.

L'acide bromonitrobenzènesulfonique correspondant, obtenu facilement par oxydation au moyen d'acide nitrique de 1.5, est un corps cristallisé, hygroscopique, fondant à 126°. Le sulfochlorure est blanc et fond à 100°. Ces corps étaient inconnus jusqu'ici.

---

10. Chlorodinitrobenzène. 1. 3. 4. 

Laubenheimer avait démontré que, par l'action de l'ammoniaque et de l'aniline, c'est le groupe AzO_2 en 3 qui est remplacé par AzH_2 et $AzHC_6H_5$ [1]). Comme les produits formés contiennent encore un atome de chlore placé en 4 par rapport à un AzO_2, il était probable que cet atome pût réagir encore. C'est ce qui a été prouvé plus tard par Jacobson, Fertsch et W. Fischer [2]), qui ont substitué le chlore du $C_6H_5AzHC_6H_3 . AzO_2 . Cl$, obtenu d'après Laubenheimer au moyen d'aniline, par le groupe OC_2H_5.

---

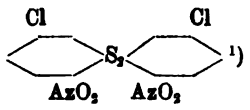
[1]) Ber. d. D. ch. G. 9, 1816; 11, 1155.
[2]) Ber. d. D. ch. G. 26, 684.

Digitized by Google

Vu ces faits la possibilité n'était pas exclue que par l'action du Na_2S_2 plusieurs substances prenaient naissance. L'expérience a confirmé cette supposition. En opérant de la façon ordinaire on obtient comme produit principal des cristaux jaunes, fondant à 171°, et en quantité très petite une autre substance plus soluble, fondant à 151°. La quantité n'en était pourtant pas suffisante pour une analyse. Le corps à p. d. f. de 171° fut reconnu comme un dichlorodinitrodiphényldisulfure.

0.1403 gr. ont donné 0.1090 gr. AgCl et 0.1782 gr. $BaSO_4$.
Trouvé: Cl 18.95; S 17.43.
Calculé pour $C_{12}H_6O_4Az_2Cl_2S_2$: „ 18.84; „ 17.00.

Comme ce disulfure n'est pas identique mais isomère avec celui qui est obtenu en partant du p. dichloronitrobenzène, (p. 131) il est clair que le groupe AzO_2 placé en 3 a été substitué et que sa constitution doit p. c. être représentée par:



[1])

B. *Substitution d'un halogène non lié au noyau benzénique par S_2.*

J'ai remarqué déjà dans l'introduction, que les bisulfures de méthyle et d'éthyle sont les seuls qui aient été préparés par substitution directe au moyen d'un bisulfure alcalin (Cahours, Milch). Il ne paraissait donc pas superflu d'étendre ces observations. De mes travaux il paraît résulter, que le

[1]) Il est probable que le corps, obtenu par Beilstein et Kurbatow (Liebig's Ann. 197, 83) et envisagé par eux comme du chloronitrothiophénol, qui a le même p. d. f. de 171°, soit le bisulfure décrit ici (voir un mémoire prochain).

Digitized by Google

bisulfure de sodium se prête à une application générale; l'intérêt de cette réaction augmente par le fait, que la plupart des bisulfures obtenus peuvent être transformés par oxydation en acides sulfoniques.

---

1. Bromure d'allyle. Hofmann et Cahours [1]) ont réalisé la synthèse du sulfure d'allyle et de l'allylmercaptan en faisant réagir l'iodure d'allyle avec du K_2S et du KSH. J'ai pu obtenir le bisulfure, autant que je sache inconnu jusqu'ici, en faisant bouillir pendant environ une demi-heure une solution alcoolique de 8 gr. de C_3H_5Br (2 mol.) avec 8 gr. de Na_2S. 9 aq. + 1 gr. S (1 mol. de Na_2S_2). La solution se décolora bientôt; l'alcool fut distillé ensuite en majeure partie et le résidu versé dans une solution aqueuse de sel marin. L'huile jaune surnageante, séchée par du chlorure de calcium, est rectifiée sous une pression de 48 m.m.; elle passe alors à une température de 100° sous forme d'une huile jaune, d'un poids spéc. de 1.010 à 15°, et d'une odeur ressemblant beaucoup à celle du monosulfure.

0.1556 gr. ont donné 0.4968 gr. $BaSO_4$.
Trouvé: S 43.86.
Calculé pour $C_6H_{10}S_2$: S 43.83.

Distillé à la pression ordinaire le bisulfure d'allyle passe à 174°, mais en se décomposant.

Il peut additionner facilement 4 atomes de brome; 1.5 gr. dissout dans du chloroforme, ont décoloré 3.25 gr. de brome (= 4 at.); la réaction dégage beaucoup de chaleur; un léger excès de brome ne disparaît plus. Le chloroforme évaporé laisse une huile épaisse qui, exposée à l'air, se décompose, apparemment par l'humidité de l'air, avec développement de vapeurs d'acide bromhydrique.

---

[1]) Liebig's Ann. 102, 291, 292.

Digitized by Google

L'acide nitrique concentré attaque violemment le bisulfure d'allyle. Traité par de l'acide nitrique très dilué, il se transforme en un acide cristallisé, obtenu par évaporation de la solution, qui probablement est un acide sulfonique. Ce corps n'a pas encore été étudié de plus près.

---

2. Bromure d'éthylène. Le diéthylènetétrasulfure $\begin{array}{l} CH_2S—SCH_2 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2S—SCH_2 \end{array}$, corps amorphe fondant à 152°—154°, a été obtenu par Fasbender [1]) par déshydrogénation de l'éthylène-mercaptan en solution chloroformique au moyen de brome. Otto et Rössing [2]) et Fasbender [3]) ont constaté que, par oxydation avec de l'acide nitrique, le tétrasulfure est transformé en acide éthylènedisulfonique.

En faisant réagir, en solution alcoolique bouillante, 6.3 gr. de $C_2H_4Br_2$ (1 mol.) avec 8 gr. Na_2S. 9 aq. + 1 gr. S. (1 mol.), on voit bientôt se former un précipité blanc amorphe qui, filtré et séché, fond à 113° et semble p. c. non identique au produit de Fasbender. Ce corps est insoluble dans tous les dissolvants organiques ordinaires. Sa composition correspond à la formule $(C_2H_4S_2)_n$.

0.0948 gr. ont donné 0.4862 gr. $BaSO_4$.
Trouvé: S 69.05.
Calculé: S 69.55.

Par oxydation avec de l'acide nitrique ce corps est facilement transformé en acide éthylènedisulfonique. Après évaporation de l'acide nitrique et après un traitement avec du carbonate de baryum (pour le débarrasser des traces d'acide sulfurique formé simultanément) on obtient le sel $(CH_2SO_3)_2Ba$.

---

[1]) Ber. d. D. ch. G. 20, 462.
[2]) Ber. d. D. ch. G. 20, 2082.
[3]) Ber. d. D. ch. G. 21, 1472.

Digitized by Google

3. Acide monochloracétique. Il résulte des expériences suivantes, que le sel sodique de l'acide monochloracétique peut être transformé en acide dithioglycolique $HOOCCH_2S_2CH_2COOH$, décrit déjà par Claessen [1]) et obtenu par lui par déshydrogénation de l'acide thioglycolique par de l'iode.

Il est à remarquer, que si l'on opère en solution aqueuse bouillante, il reste douteux qu'une réaction ait lieu dans le sens désiré. Car après une ébullition de 5 h. la formation d'un précipité abondant de soufre, en ajoutant un acide, accusait encore la présence du bisulfure de sodium, tandis que la formation de l'acide dithioglycolique n'a pu être prouvée. Ceci est dû peut-être au fait, que le bisulfure de sodium en solution aqueuse est dissocié assez notablement d'après Bloxam [2]), ou plus probablement à l'influence du dissolvant, souvent si notable.

Si l'on se sert pourtant de l'alcool comme dissolvant, le résultat est positif. Après une ébullition de 2 heures de 2 mol. $ClCH_2COONa$ et 1 mol. Na_2S_2 on sépare l'acide dithioglycolique $HOOCCH_2S_2CH_2COOH$ de la solution acidulée au moyen d'éther. La solution éthérée, séchée par du chlorure de calcium, laisse après évaporation un liquide huileux qui se prend lentement en cristaux, fondant à 100°. En neutralisant cette solution éthérée par de l'alcoolate de sodium on obtient un sel de sodium blanc; celui-ci a été analysé.

0.1790 gr. ont donné 0.3648 gr. $BaSO_4$.

Trouvé: S 28.0.

Calculé pour $C_4H_4O_4S_2Na_2$: S 28.3.

Claesson a déjà constaté, que l'acide dithioglycolique donne, par oxydation avec du permanganate, l'acide sulfoacétique $HO_3S . CH_2 . COOH$.

---

[1]) Ber. d. D. ch. G. 14, 410. [2]) J. Ch. Soc. (1900).

Digitized by Google

4. Chlorure de benzyle. 4 gr. de $C_6H_5CH_2Cl$ ont été bouillis pendant environ une heure avec une solution alcoolique de 4 gr. Na_2S . 9 aq. + 0.5 gr. S (2 mol. sur 1 mol.). Au refroidissement j'obtins des cristaux incolores qui, recristallisés dans l'alcool, fondaient à 70°.

0.1020 gr. ont donné 0.1955 gr. $BaSO_4$.
Trouvé: S 26.3.
Calculé pour $C_{14}H_{14}S_2$: S 26.37

Le bisulfure de benzyle avait été obtenu déjà par oxydation du mercaptan par l'oxygène de l'air et au moyen de brome [1]).

L'oxydation au moyen d'acide nitrique ne donne que peu de l'acide sulfonique; les acides benzoïque et thiobenzoïque sont les produits principaux.

---

5. Chlorure de benzyle orthonitré. Cassirer [2]) a obtenu déjà le bisulfure par oxydation du mercaptan correspondant, son p. d. f. est de 112°. On le prépare aisément au moyen de Na_2S_2 (5.5 gr. de $AzO_2C_6H_4CH_2Cl$, 4 gr. Na_2S . 9 aq. + 0.5 de S, 2 mol. sur 1 mol.). J'ai trouvé un p. d. f. de 110° à 111°.

0.202 gr. ont donné 14.6 c.c. d'Az (773 m.m. à 15°).
0.1196 „ „ „ 0.1785 gr. $BaSO_4$.
Trouvé: Az 8.6; S 18.8.
Calculé pour $C_{14}H_{12}O_4Az_2S_2$: „ 8.3; „ 19 05.

Le p. d. f. de 47° donné par Jahoda est probablement inexact [3]).

---

6. Chlorure de phtalyle. Les deux atomes de chlore de ce corps peuvent réagir d'après Graebe et Zschokke [4])

---

[1]) Märker, Liebig's Ann. 136, 86; 140, 86.
[2]) Ber. d. D. ch. G. 25, 3029.
[3]) Monatsh. 10, 883.
[4]) Ber. d. D. ch. G. 17, 1175.

Digitized by Google

avec le sulfhydrate de sodium, en donnant naissance à un corps qu'ils ont nommé anhydride de l'acide thiophtalique et auquel ils attribuent la formule $C_6H_4\begin{matrix}CS\\CO\end{matrix}>O$. J'ai constaté [1]) que le monosulfure de sodium fait naître la même substance, la réaction étant très vive. Vu ces résultats, il est étonnant que le bisulfure de sodium en solution alcoolique se comporte comme du monosulfure; un atome de soufre, qui au commencement de la réaction reste dissous, mais qui plus tard se précipite, est rendu libre et le même anhydride de l'acide thiophtalique (p. d. f. 114°), qu'on obtient en faisant réagir le Na_2S, se forme. Il paraît p. c. qu'un bisulfure de phtalyle ne soit pas stable.

---

7. Chlorure de fluoresceïne. Gattermann [2]) a préparé récemment un dimercaptan de fluoresceïne, appelé par lui thiofluoresceïne, $C_{20}H_{10}O_3(SH)_2$ en faisant réagir le chlorure avec du KSH. Comme tous les mercaptans il s'oxyde à l'air; c'est ce qu'a remarqué Gattermann, sans qu'il se soit pourtant occupé du produit de l'oxydation.

J'ai répété ses expériences [3]) et j'ai constaté que le produit de déshydrogénation, insoluble dans les alcalis et préparé par moi au moyen de brome et d'iode, est une poudre blanc grisâtre, ne fondant pas encore à 300°. Le résultat de son analyse correspond à la formule $C_{20}H_{10}O_3S_2$.

0.164 gr. ont donné 0.2114 gr. $BaSO_4$.
Trouvé: S 17.7.
Calculé: S 17.68.

Puis j'ai pu constater qu'on obtient une substance avec les mêmes propriétés, si l'on fait bouillir 3 gr. de chlorure

---

[1]) Voir un mémoire prochain.
[2]) Ber. 32, 1127.
[3]) Voir encore un mémoire prochain.

Digitized by Google

de fluoresceïne en solution alcoolique avec 2 gr. de $Na_2S.9aq.$ + 0.25 gr. de S; le résultat de son analyse correspond à la formule donnée plus haut.

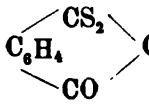
0.1162 gr. ont donné 0.1427 gr. $BaSO_4$.
Trouvé: S 16.96.
Calculé: S 17.68.

C. *Conclusions.*

Le résultat des expériences dont j'ai rendu compte dans les pages précédentes fait voir, que le bisulfure de sodium est apte à un grand nombre de substitutions directes, et que p. c. on a affaire à une réaction générale. Ces substitutions ont trait, dans les cas étudiés au groupe nitro et aux halogènes, pour ces derniers elles ont été réalisées tout aussi bien dans la série des corps aliphatiques que dans celle des corps aromatiques et dans cette dernière pour tous ces corps halogénés ou nitrés qui contiennent en même temps un groupe nitro resp. un halogène, placés en ortho ou en para. Pour quelques cas il a été établi que, non seulement une réaction a lieu entre 1 mol. Na_2S_2 et 2 mol. du corps réagissant avec formation de bisulfures, p. e. $2XCl + Na_2S_2 = XSSX + 2NaCl$, mais tout aussi bien entre 1 mol. de chacun, p. e. $XCl + Na_2S_2 = XSSNa + NaCl$, donc avec formation de dithiophénols. Cette réaction sera probablement aussi de nature générale. Il y a pourtant deux exceptions à remarquer. Tandis que dans le p. dinitrobenzène un des groupes AzO_2 est facile à remplacer par un hydroxyle, par un oxyalkyle ou par le groupe amido, le Na_2S_2 exerce une action réductrice (comme dans sa réaction avec le m-dinitrobenzène) (voir p. 141), tandis qu'au contraire avec l'o-dinitrobenzène la substitution directe a lieu quantitativement. La seconde exception concerne le chlorure de phtalyle; le Na_2S_2 tout en réagissant, perd un atome de soufre et se

Digitized by Google

comporte comme le Na_2S. Il paraît qu'une liaison de deux atomes de soufre ne soit pas stable, et qu'un corps



perd un atome de soufre au moment de sa formation.

L'importance des substitutions au moyen de Na_2S_2 augmente par le fait que, d'après une réaction déjà longtemps connue, on peut transformer les bisulfures obtenus en acides sulfoniques. Or ce mode de préparation de ces acides complète heureusement la méthode de la sulfonation directe, parce qu'il permet d'obtenir aisément à l'état de pureté des acides sulfoniques qui, par le voie directe, sont difficilement accessibles. Je n'ai qu'à citer la préparation des acides o- et p-nitrobenzènesulfoniques.

J'ai établi encore que les bisulfures aromatiques ne sont pas formés en faisant bouillir les monosulfures correspondants avec du soufre en solution alcoolique.

L'étude précédente a éclairci également l'action du sulfure d'ammonium sur l'o-dinitrobenzène. Elle consiste en trois réactions différentes, réduction et formation de mono- et de bisulfure.

Enfin je veux rappeler encore les phénomènes non encore élucidés définitivement, que présente le p. p. dinitrodiphényldisulfure: existence d'un point de transition et probablement de trois modifications. Je vais les étudier de plus près.

Amsterdam, Février 1901.

Labor. d. chim. organique de l'Univ.

Digitized by Google

Action réductrice du bisulfure de sodium.
Préparation de m.m. dinitroazoxy- et de p.p. dinitroazobenzène,

PAR *M.* J. J. BLANKSMA.

Lors de mes recherches sur les substitutions qu'on peut réaliser au moyen du bisulfure de sodium [1]), j'ai étudié également la conduite de ce corps vis à vis du m- et p-dinitrobenzène.

Si l'on fait bouillir en solution alcoolique du m-dinitrobenzène (2 mol.) avec du Na_2S_2 (1 mol.) [2]) le liquide commence à se colorer en brun foncé; bientôt il se décolore pourtant de plus en plus et après une demi-heure de chauffage la couleur est devenue légèrement rougeâtre. Une solution aqueuse de thiosulfate s'est séparée au fond du vase; la solution alcoolique diluée d'un peu d'eau abandonne au refroidissement des cristaux jaunes, fondant à 140°, qui constituent le m-m-dinitroazoxybenzène presque pur. Une seule recristallisation dans l'alcool ou dans l'acide acétique suffit pour faire monter le p. d. f. à 143°, celui du corps pur.

---

[1]) Voir le mémoire précédent et ma thèse de doctorat en chimie, Amsterdam, 1900.

[2]) Une solution alcoolique de Na_2S_2 peut être préparée aisément en dissolvant 1 at. de S sur 1 mol. de $Na_2S.9$ aq. Un faible excès de Na_2S_2 est à recommander; on évite ainsi la présence de dinitrobenzène non transformé.

Digitized by Google

0.2152 gr. ont donné 35.2 c.c. d'Az (765 m.m. à 20°).
Trouvé: Az. 19.4.
Calculé p. $C_{12}H_8Az_4O_5$: „ 19.0.

Le rendement est à peu près quantitatif. La réaction a donc lieu d'après l'équation:

$$2\,C_6H_4(AzO_2)^2 + Na_2\,S_2 = AzO_2C_6H_4Az\langle O \rangle AzC_6H_4AzO_2 + Na_2S_2O_3.$$

Ce mode de préparation du m-m-dinitroazoxybenzène me paraît préférable aux méthodes déjà connues, qui appliquent les alcoolates [1]). On obtient en peu de temps un produit très pur avec un rendement presque théorique.

Cette action désoxydante du Na_2S_2 avec formation de $Na_2S_2O_3$ peut éclaircir l'action moins nette du monosulfure de sodium sur le m-dinitrobenzène, réaction dont M. Lobry de Bruyn et moi, nous avons parlé dans une note précédente. Dans cette réaction il s'était formé, outre du dinitroazoxybenzène et du thiosulfate, un corps brun amorphe. Or il faut accepter maintenant que le Na_2S est d'abord transformé, en réduisant le corps nitré, en Na_2S_2 et NaOH, que le premier fait naître du thiosulfate et du dinitroazoxybenzène, et que la soude engendre la formation de la substance brune amorphe.

Le paradinitrobenzène, comme son isomère, est également réduit quantitativement par le bisulfure de sodium. Il existe pourtant une différence; car, tandis que pour le dérivé méta la désoxydation va très facilement jusqu'à la formation du produit azoxique, c'est le dérivé azoïque qui prend naissance de préférence, si l'on part du paradinitrobenzène.

2.5 Gr. (2 mol.) de ce corps ont été bouillis avec une solution alcoolique de 2 gr. Na_2S . 9 aq. et 0.26 gr. de soufre (un peu plus d'une mol.). Après 15 min. de beaux cristaux rouges commencent à se séparer, tandis qu'une

---

[1]) Michler, Ber. d. D. ch. G. 7, 423; Klinger et Pitsche, ibid. 18, 2551; Lobry de Bruyn, Ce Rec. 13, 119; 125.

Digitized by Google

solution concentrée de thiosulfate se rassemble au fond du vase. Après recristallisation dans l'acide acétique glacial, contenant une trace d'acide chromique, on obtient de beaux cristaux de p-p-dinitrobenzène, rouge orangé, fondant à 220°, identiques à ceux que M.M. Werner et Strasny [1]) ont obtenu en nitrant l'azobenzène.

0.1082 gr. ont donné 18.6 c.c. d'Az (758 m.m. à 20°).
Trouvé: 20.6. Calculé pour $C_{12}H_8O_4Az_2$: 20.6 Az.

Le résultat de cette expérience, combiné avec celui qui est obtenu avec le monosulfure de soude (voir la note précédente de M. L. de B. et moi), peut expliquer la transformation moins nette observée avec ce dernier réactif. L'explication est la même que celle qui vient d'être donnée dans le cas du m-dinitrobenzène.

Les deux exemples que traite cette note peuvent illustrer clairement l'action désoxydante nette du bisulfure de sodium. On a le droit d'espérer qu'elle peut être appliquée dans plusieurs autres cas.

[1]) Ber. d. D. ch. G. 32, 3272.

Amsterdam, Février 1901.

Laboratoire de chimique organique de l'Université.

Digitized by Google

Sur la formation de tri- et tétrasulfures organiques,

PAR *M.* J. J. BLANKSMA.

Dans le mémoire précédent il a été établi, que le $Na_2S + S$ en solution alcoolique réagit comme du Na_2S_2 et que, au moyen de ce dernier, l'on peut réaliser un grand nombre de substitutions directes. Comme d'après le travail de Böttger [1]) le Na_2S en solution alcoolique peut former avec deux, trois et quatre atomes de soufre les corps Na_2S_3, Na_2S_4 et Na_2S_5, j'ai tâché aussi de préparer par substitution des tri- et tétrasulfures. Le résultat des expériences a été positif.

Préparation d'o-o-dinitrodiphényltrisulfure. En faisant bouillir pendant une heure environ 2 mol. d'o-dinitrobenzène avec 1 mol. de Na_2S_3 ($Na_2S + 2S$) on obtient au refroidissement des cristaux jaunes qui, recristallisés dans l'alcool, sont obtenus sous forme d'aiguilles jaunes à éclat de soie, fondant à 185° (le bisulfure à 195°).

0.1194 gr. ont donné 0.2462 gr. de $BaSO_4$
Trouvé: S 28.26. Calculé p. $C_{12}H_8O_4Az_2S_3$: 28.02.

Préparation d'o-o-dinitrodiphényltétrasulfure. Ce corps a été obtenu de deux manières différentes. La pre-

[1]) Ann. der Chem. 223, 335.

Digitized by Google

mière méthode est tout à fait analogue à celle par laquelle le trisulfure a été préparé. En faisant bouillir en solution alcoolique 6.7 gr. d'o-dinitrobenzène avec 4.8 gr. Na_2S + 2 gr. de S (2 mol. sur 1 mol. Na_2S_4) l'on obtient des cristaux jaunes qui, recristallisés dans l'alcool, se présentent sous forme de longues aiguilles, fondant à 160°.

0.2108 gr. ont donné 13.9 c.c. d'Az (764 m.m. à 22°).
0.2156 „ „ „ 14 „ „ (759 „ „ 21°).
0.0878 „ „ „ 0.2133 gr. $BaSO_4$.
0.01048 „ „ „ 0.2544 „ „

Trouvé: Az 7.5, 7.4; S 33.34, 33.34.
Calculé p. $C_{12}H_8O_4Az_2S_4$: „ 7.5; „ 34.41.

Le même tétrasulfure a été obtenu également en faisant réagir de l'iode sur le nitrodithiophénolate de sodium:

$$2\,AzO_2C_6H_4SSNa + I_2 = AzO_2C_6H_4S_4C_6H_4AzO_2 + 2\,NaI$$

réaction tout à fait comparable à celle qui s'effectue entre l'iode et le thiosulfate de sodium et qui est, comme on le sait, la réaction fondamentale de l'iodométrie.

Le nitrodithiophénolate de sodium est formé en solution alcoolique en faisant réagir une mol. d'o-dinitrobenzène sur une mol. de bisulfure de sodium:

$$AzO_2 . C_6H_4AzO_2 + Na_2S_2 = AzO_2 . C_6H_5S_2Na + NaAzO_2$$

Cette solution brun foncé est additionnée de la quantité calculée d'iode; elle se décolore et abandonne bientôt le tétrasulfure, p. d. f. 160°.

0.1424 gr. ont donné 348.2 $BaSO_4$.
Trouvé: S 33.65. Calculé: 34.41.

Amsterdam, Février 1901.

Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Digitized by Google

Remarque sur la constitution des polysulfures alcalins et organiques,

PAR *M.* J. J. BLANKSMA.

Il me paraît que les observations dont j'ai rendu compte dans les notes précédentes permettent une conclusion sur la constitution des polysulfures, qui présente quelque intérêt.

Les bisulfures organiques peuvent être préparés d'après les deux réactions:

$$2\,XSNa + I_2 = XS_2X + 2\,NaI$$
$$2\,XR + Na_2S_2 = XS_2X + 2\,NaR\ ^{1)},$$

et chaque mol. d'un bisulfure, sous l'influence oxydante de l'acide nitrique, se transforme en deux mol. d'un acide sulfonique. Il résulte par conséquence de ces réactions que chacun des deux atomes de soufre est lié à un atome de sodium, que la constitution du Na_2S_2 doit être représentée par la formule Na.S.S.Na, et non par $\underset{\underset{S}{\vdots}}{NaSNa}$, et que celle des bisulfures organiques est représentée par le schéma XS.S.X. Lors de la formation de Na_2S_2 en partant de $Na_2S + S$, l'atome de soufre s'est par conséquent placé entre S et Na du NaSNa.

---

[1]) R = Cl, Br, I ou AzO_2.

Digitized by Google

Un raisonnement analogue peut être appliqué aux tétrasulfures. Ces derniers corps ont été obtenus également de deux manières différentes, à savoir d'après les deux équations:

$$2\,XR + Na_2S_4 = XS_4X + 2\,NaR$$
$$\text{et } 2\,XSSNa + 2\,I = XS_4X + 2\,NaI,$$

les corps XSSNa étant obtenu au moyen du NaSSNa. On peut conclure par conséquent que la constitution des tétrasulfures est représentée par la formule XS . S . S . SX et celle du tétrasulfure de sodium par NaS . S . S . SNa. Pour les trisulfures on conclut alors à la formule XS . S . SX.

Ce raisonnement est, comme on le voit, tout à fait analogue à celui qui a conduit à admettre dans les corps organiques l'existence de chaînons d'atomes de carbone, p. e. $2\,CH_3I + 2\,Na = H_3C\,.\,CH_3 + 2\,NaI$, etc.

Amsterdam, Février 1901.

Laboratoire de chimie organique
de l'Université.

Digitized by Google

BLANK

Digitized by Google

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

L'action de l'acide azotique réel sur les trois acides toluiques et sur quelques-uns de leurs dérivés,

PAR *M.* L VAN SCHERPENZEEL [1]).

Introduction.

On a déjà souvent étudié l'action de l'acide azotique réel sur les acides organiques, ou sur les corps analogues tels que les acides sulfoniques, sur les amides et leurs semblables, et sur leurs dérivés.

Pour éviter l'oxydation et afin de pouvoir étudier le phénomène de la nitration même, l'on a toujours exclu autant que possible l'eau et l'acide azotique ordinaire.

Mais puisque dans la nitration il se forme toujours de l'eau selon l'équation:

$$RH + HO . NO_2 = R . NO_2 + H_2O$$

un grand excès de HNO_3 servit à empêcher celle-ci de

[1]) Ce travail, qui a été l'objet de ma thèse pour obtenir le grade de Docteur en Chimie à l'Université de Leide, a été fait en 1897 et 1898 en même temps que celui de M. MONTAGNE. Ce Rec. 19, p. 46.

Digitized by Google

produire quelque réaction. Quelquefois on a employé l'acide sulfurique dans le même but. Le produit nitré fut obtenu tel quel, ou, à cause de réactions secondaires, on ne put en recueillir que les produits de décomposition.

On a constaté que le résultat des expériences dépend principalement de trois facteurs:

1°. de la température et de la durée de l'action,
2°. des groupes, liés au résidu acide,
3°. de la nature du résidu acide lui-même.

Quant au premier — les circonstances dans lesquelles la nitration a lieu — l'on peut distinguer les cas suivants:

a. action à 0° durant un temps aussi court que possible,
b. action à la température ordinaire pendant un temps plus ou moins long,
c. action à chaud.

Quelques fois on a examiné une action de longue durée à 0°. La façon d'instituer les expériences sera traitée dans la partie expérimentale.

Comme exemples de l'influence des circonstances je ne citerai que deux faits.

D'abord que toutes les amides examinées (excepté la picramide) sont décomposées à la température ordinaire en acide correspondant, N_2O et eau (les deux derniers corps comme produits de décomposition de la nitramide $NH_2 . NO_2$ instable dans ces conditions) tandis que ce n'est pas le cas pour la plupart d'entre elles à 0°. Ensuite qu'en nitrant des composés aromatiques à 0° il n'entre ordinairement qu'un groupe nitro dans le noyau, tandis qu'à $\pm$ 20° il en entre quelque fois deux.

L'influence des groupes, liés au résidu acide, n'a été examinée que pour OH, OR, NH_2, NHR et NR_2 où R = alkyle, et pour le premier mais surtout pour le second très

Digitized by Google

incomplètement. De même on ne sait que très peu de chose sur la façon dont la nitration subit l'influence de divers groupes alkyle, soit dans les éthers composés soit dans les amides [1]).

Tandis qu'en général l'influence de ces groupes sur la nitration du résidu acide n'est que très faible, il y a une différence considérable quand l'acide azotique agit sur les groupes eux-mêmes ainsi que c'est le cas pour ceux qui contiennent de l'azote. J'y reviendrai encore.

La plupart des recherches ont porté sur l'influence du résidu acide et surtout dans l'action de HNO_3 sur les amides et les alkylamides. Comme exemple de nitration des acides eux-mêmes je cite celle des acides aliphatiques bibasiques. Quand les deux groupes carboxyle sont liés à un même atome de carbone, ainsi que c'est le cas pour l'acide malonique et ses dérivés monoalkyliques, il y a dégagement de CO_2 [2]).

On voit le mieux la différence dans les mono- et les dialkylamides (ce sont surtout les méthylamides qui ont été examinées) qui ont causé la distinction de 4 ou 5 groupes différents. Les monométhylamides peuvent, comme les amides, se décomposer en acide, N_2O et alcool méthylique (qui forme avec HNO_3 le nitrate de méthyle).

$$R.CO.NHCH_3 + 2\,HO.NO_2 = R.COOH + N_2O + CH_3.O.NO_2 + H_2O$$

ou donner un dérivé nitré stable, contenant NO_2 à l'azote:

$$R.CO.N\begin{matrix}CH_3\\NO_3\end{matrix}$$

---

[1]) Voyez p. e. ce Rec. 6, p. 148 et 234.

[2]) Franchimont. Ce Rec. 3, p. 423 et 4, p. 393.

Digitized by Google

Pour les diméthylamides on peut remarquer en premier lieu une décomposition, analogue à celle des amides, ce qui produit ici outre l'acide, la diméthylnitramine stable $(CH_3)_2N.NO_2$.

$$R.CO.N.(CH_3)_2 + HO.NO_2 = R.COOH + (CH_3)_2N.NO_2$$

Ensuite on rencontre souvent le même produit que chez les monométhylamides à savoir $R.CO.N\begin{matrix}CH_3\\NO_2\end{matrix}$, de sorte qu'une oxydation d'un groupe méthyle ou son remplacement par NO_2 doit avoir eu lieu. En troisième lieu, outre la nitration du résidu acide, la diméthylamide peut rester intacte, ce qui peut être aussi le cas pour les monométhylamides.

Les différents cas qu'on a trouvés ont déjà été discutés plus d'une fois avec plusieurs exemples [1]) de sorte qu'un court résumé peut suffire ici. Nous distinguons donc:

1°. La mono- autant que la diméthylamide restent intactes;

2°. La monométhylamide donne: l'acide, N_2O et le nitrate de méthyle, la diméthylamide: l'acide et la diméthylnitramine;

3°. la monométhylamide donne: un dérivé nitré avec NO_2 à l'azote, la diméthylamide: l'acide et la diméthylnitramine.

4°. La mono- et la diméthylamide donnent le même produit nitré $R.CO.N\begin{matrix}CH_3\\NO_2\end{matrix}$, tandis que nous pourrions ajouter un 5°. cas, où la monométhylamide se décompose de la façon ordinaire, tandis que la diméthylamide reste intacte [2]).

Toutes ces différences concernent l'action à la température ordinaire.

---

[1]) Franchimont. Ce Rec. 6, p. 140 et 15, p. 61.

[2]) P. e. l'acide trichloracétique. Ce Rec. 6, p. 234.

Digitized by Google

La plupart des acides et des amides examinés appartiennent aux composés aliphatiques. De la série aromatique, où l'influence du groupe négatif C_6H_5 entre en jeu, on n'avait examiné autrefois que l'acide phénylsulfonique [1]) l'acide benzoïque [2]) et quelques amines [3]), tandis que dans les derniers temps TAVERNE [4]) a encore une fois examiné l'action sur les amides de l'acide benzoïque et en même temps l'amoindrissement de l'influence du groupe C_6H_5 en introduisant entre lui et le groupe carboxyle des groupes CH_2, comme dans les acides phénylacétique et phénylpropionique.

Dans tous ces cas, excepté pour l'acide phénylsulfonique d'abord un ou deux groupes nitro entrent dans le noyau. Il y avait de l'intérêt à rechercher 1°. si la présence d'autres groupes dans le noyau avait quelque influence sur la nitration, en d'autres termes si des acides benzoïques substitués se comportent autrement que l'acide benzoïque lui-même et 2°. si la position relative de ces groupes joue un rôle. Une influence de ce genre peut se montrer de différentes manières p. e. par le lieu où l'action commence, ou dans la facilité plus ou moins grande de la réaction, qui dans le cas extrême ne se produirait plus du tout.

La question est alors, quelle est la cause de ces différences. Faut-il la chercher exclusivement dans le caractère positif ou négatif des groupes en jeu, ou faut-il faire entrer en ligne de compte la grandeur des atomes ou groupes, l'espace qu'on s'imagine occupé par eux, qui les mettrait en état de protéger d'autres atomes ou groupes? En d'autres termes trouvera-t-on ici des difficultés d'ordre stérique, dont tant d'exemples frappants ont été fournis dans ces dernières années? On n'a qu'à se rappeler les règles de l'éthérification de VICTOR MEYER et les recherches de SCHOLZ [5]).

---

[1]) Ce Rec. 3, p. 7.
[2]) VAN ROMBURGH. Ce Rec. 4, p. 384.
[3]) Ce Rec. 2, p. 31 et 103. 3, p. 392. 6, p. 31.
[4]) Ce Rec. 16, p. 33 et 253. 17, p. 190.
[5]) Ber. d. D. ch. G. 31 et 32.

Digitized by Google

Il n'y a qu'une grande collection de faits qui puisse nous mettre en état de répondre à ces questions. Or le but des recherches suivantes était de rassembler des données pour la solution de ces questions sur un exemple bien défini d'un acide benzoïque substitué. Après délibération avec M. le prof. Franchimont j'ai choisi l'acide toluique où le caractère positif du groupe substituant CH_3 pourrait affaiblir l'influence du noyau benzénique négatif, mais où la petitesse de ce groupe ne faisait craindre que peu de difficultés dans la réaction. J'ai donc examiné l'action de l'acide azotique réel sur les trois acides toluiques, leurs éthers, amides, mono- et diméthylamides.

Il n'y a que peu de ces substances qui soient connues; un nombre plus restreint encore avait été nitré mais jamais avec l'acide azotique réel que j'ai toujours employé. Ce n'est donc que pour un nombre restreint de cas où une comparaison de l'action de cet acide avec celle d'un acide d'autre concentration sera possible.

PARTIE EXPERIMENTALE.

D'abord quelques remarques. Les trois acides toluiques sont traités dans l'ordre moins usité para-, méta-, ortho-, parce que la nitration du premier se passe de la manière la plus simple, il ne se produit qu'un dérivé nitré. Les acides méta- et orthotoluique et leurs dérivés fournissent au moins à 0° deux produits nitrés. C'est pourquoi j'en ai nitré une plus grande quantité, séparé les deux acides mononitrés et transformé si possible chacun en ses dérivés pour avoir des objets de comparaison avec les produits obtenus dans la nitration directe des dérivés des deux acides toluiques. Cette comparaison se porta principalement sur la forme cristalline et le point de fusion. Souvent aussi j'ai déterminé le point de fusion d'un mélange des deux substances à comparer pour en prouver l'identité.

Digitized by Google

Pour la nitration 1 à 2 gr. de la substance furent ajoutés par petites quantités à la fois à trois ou cinq fois leur poids d'acide azotique réel, en refroidissant soigneusement. L'emploi de ces petites quantités, quoique coûtant beaucoup de temps, avait cet avantage, que les substances ne restaient que très peu de temps soumises à l'action de l'acide azotique.

Pour une action plus longue à la température ordinaire j'employais les petits appareils décrits il y a longtemps [1]). Les gaz qui se dégageaient furent recueillis sur le mercure; la présence de N_2O fut démontrée par la solubilité dans l'eau et l'enflammation d'une allumette en ignition. S'il y avait un dégagement de gaz on attendait jusqu'à ce qu'il eût cessé, dans le cas contraire comme pour les acides et leur éthers, on les laissa 24 heures dans l'acide azotique.

I. *Acide paratoluique.*

A. Préparation de l'acide et de ses dérivés.

De la p-toluidine fut transformée en nitrile selon la méthode de Sandmeyer. Je me suis écarté de la prescription de Kröber [2]) en ceci que j'ai ajouté la solution diazoïque à celle du cyanure cuivreux à une température de 90°—95°. Le nitrile bouillait de 90°5—91° à 11 m.m. et les prismes épais et transparents obtenus par l'évaporation d'une solution alcoolique, se fondaient à 29°.5 d'accord avec ce qu'avait trouvé Kröber. L'indication de Pinner et Caro [3]) qu'il se fond après la distillation à 38° doit probablement être attribuée à une faute d'impression. Comme produit accessoire j'ai pu isoler des têtes de la distillation du nitrile un peu de toluène p. chloré (pt. de f. 7°.5, pt. d'éb.$_{10}$ 44°).

---

[1]) Franchimont. Ce Rec. 2, p. 341.
[2]) Ber. d. D. ch. G. 23, p. 1030.
[3]) l. c. 27, p. 3275.

Digitized by Google

Par la saponification du nitrile, avec un mélange de 6 p. H_2SO_4 et 2 p. d'eau à l'ébullition, l'acide p. toluique fut obtenu; après recristallisation par l'alcool faible, il fondait à 179°.

L'éther méthylique dont Fischli [1]) donne comme pt. de f. 32° et Kellas [2]) 34°—35° fournit, par l'évaporation de sa solution dans l'essence de pétrole, de grands cristaux transparents du pt. de f. 34°.

Pour la préparation des amides je me fournis d'abord le chlorure. Je l'obtins comme Ador et Rilliet [3]) par l'action de PCl_5 sur l'acide sec. La distillation sous 10 m.m. me fournit de 95°—95°.5 un liquide incolore qui par refroidissement avec de la glace et du sel se solidifia et se fondit de —2° à —1°.5. 10 gr. de l'acide donnèrent 9 gr. de chlorure pur. Dans chaque distillation un peu de matière solide restait dans le ballon et fut purifiée par cristallisation dans l'alcool. Les aiguilles blanches du pt. de f. 95° se trouvaient être l'anhydride de l'acide p. toluique.

0.1978 gr. de matière donnèrent 0.5457 gr. CO_2 et 0.1013 gr. H_2O.
Trouvé: C 75.44 H 5.70. Calculé pour: $C_{16}H_{14}O_3$: C 75.59 H 5.51.

Cet anhydride est très stable. Une longue ébullition avec de l'eau le décompose; il se dissout plus vite dans une lessive caustique faible et de cette solution l'acide chlorhydrique précipite l'acide p.toluique (pt. de f. 178°).

L'amide, préparée par le chlorure et l'ammoniaque aqueuse, fondait à 159.°5. Les chiffres indiqués varient entre 155° et 161°.5 [4]).

Je l'ai préparé aussi par l'éther méthylique; il était alors

---

[1]) Ber. d. D. ch. G. 12, p. 615.
[2]) Z. f. phys. Ch. 24, p. 245.
[3]) Ber. d. D. ch. G. 12, p. 2298.
[4]) Vollrath. Z. f. Ch. 1866. p. 489. Gattermann & Schmidt. Ber. d. D. ch. G. 20, p. 859. Glock 21, p. 2651. Holleman, ce Rec. 6, p. 78.

Digitized by Google

nécessaire de chauffer en tube clos avec de l'ammoniaque aqueuse pendant 2 heures à 120°; il se produisait en même temps une quantité assez considérable d'acide p-toluique. L'amide est facilement soluble dans l'eau chaude, l'alcool et le chloroforme, plus difficilement dans l'eau froide, l'éther et l'essence de pétrole.

La mono- et la diméthylamide furent préparées, comme toutes les alkylamides que je décrirai, en agitant une solution aqueuse de 2 mol. d'amine avec une moléc. du chlorure dissout dans l'éther, et en y ajoutant successivement 1 mol. de KOH puis $^1/_2$ mol. de chlorure et ainsi de suite. L'amide produite fut extraite par l'éther.

La monométhylamide, obtenue d'une autre manière par Gattermann et Schmidt [1]), se fond selon eux à 143°. J'ai trouvé pour le pt. de f. des aiguilles blanches épaisses 145°—145°.5.

La diméthylamide distilla à 156° sous 10 m.m. comme un liquide incolore. Par le refroidissement avec de la glace et du sel elle se solidifia, puis par solution dans l'alcool et évaporation sur l'acide sulfurique elle fournit de grands cristaux transparents du pt. de f. 41°.

La diméthylamide est très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le benzène et le chloroforme; déjà par un peu de ces dissolvants elle reste liquide.

0.2779 gr. de substance donnèrent 0.7489 gr. CO_2 et 0.2070 gr. H_2O.
0.3484 gr. „ „ „ 26.2 c.c. N_2 à 13°.5 et 754.7 m.m.
Trouvé: C 73.50; H 8.24; N 8.8.
Calculé pour $C_{10}H_{13}ON$: „ 73.62; „ 7.98; „ 8.6.

Par saponification en tube clos avec de l'acide chlorhydrique, se formaient l'acide p-toluique (pt. de f. 177°—178°)

---

[1]) Ber. d. D. ch. G. 20, p. 121.

Digitized by Google

et la diméthylamine qui fut reconnue selon v. Romburgh [1]) en la transformant en diméthylpicramide (pt. de f. 138°—138°.5).

B. Nitration à 0°.

La nitration, tant de l'acide p-toluique lui-même que de ses dérivés, fournit toujours, ainsi que je l'ai déjà dit, un produit nitré ayant le groupe NO_2 à la place 2 (CH_3 sur 1). Cet acide 2 nitro-p-toluique avait déjà été obtenu par Noad [2]) et par Fittica [3]) avec le cymène et l'acide azotique fumant et par Fittig et Ramsay [4]) avec l'acide p-toluique. Comme eux je trouvais le pt. de f. de 188.°5—189°.

Pour la nitration de l'acide lui-même il fallait la quantité quintuple d'acide azotique parce que avec une moindre quantité le produit nitré se sépare avant que tout l'acide toluique ait été ajouté.

Le p-toluate méthylique fournit l'éther méthylique de l'acide 2 nitro-p-toluique cristallisant par l'alcool méthylique en aiguilles faiblement jaunâtres du pt. de f. 49°.

0.2488 gr. de substance donnèrent 0.5042 gr. CO_2 et 0.1082 gr. H_2O.
0.3368 gr. „ „ „ 21.5 c.c. de N_2 à 18°.5 et 754.6 m.m.
Trouvé: C 55.27; H 4.83; N 7.3.
Calculé pour $C_9H_9O_4N$: „ 55.38; „ 4.61; „ 7.2.

L'amide nitrée du pt. de f. 166°—166.°5 s'accorde avec l'amide de l'acide 2 nitro-p-toluique décrite par Fileti et Cairola [5]). Elle se cristallisa assez bien par l'eau, mieux par l'alcool méthylique, moins bien par le benzène dans lequel elle est difficilement soluble.

---

[1]) Ce Rec. 4, p. 189.
[2]) Ann. de Liebig 63, p. 297.
[3]) Ann. de Liebig 172, p. 309.
[4]) Ann. de Liebig 168, p. 250.
[5]) Gaz. chim. It 22, (2). p. 392.

Digitized by Google

La monométhylamide de l'acide 2 nitro p-toluique se fond à 149°. Elle est facilement soluble dans l'eau chaude, l'alcool et le benzène, moins dans le chloroforme et l'éther, presque pas dans l'essence de pétrole; mais par aucun de ces dissolvants, ni par leur mélange, je n'ai réussi à obtenir des cristaux distincts.

0.2444 gr. de substance donnèrent 0.4982 gr. CO_2 et 0.1204 gr. H_2O.
0.1763 gr. „ „ „ 22.8 c.c. de N_2 à 18.°5 et 755 m.m.
Trouvé: C 55.59; H 5.45; N 14.4.
Calculé pour $C_9H_{10}O_3N_2$: „ 55.67; „ 5.15; „ 14.4.

Je n'ai pas réussi à obtenir à l'état absolument pur le produit de nitration de la diméthylamide. Une fois seulement je l'ai obtenu en cristaux se fondant à 49°, mais plus tard toujours sous forme d'une huile jaune, distillable sans décomposition dans le vide, mais ne se solidifiant pas par un refroidissement intense. Je ne l'ai pas analysé mais je me suis contenté de démontrer par la saponification la présence de la diméthylamide de l'acide 2 nitro-p-toluique. Je n'ai pu trouver un second acide nitré.

C. Nitration à la température ordinaire.

L'acide p-toluique lui-même fournit en 24 heures un produit nitré, qui, recristallisé par l'alcool faible, se fondait à 158°.5, se présentait sous la forme de petites plaques jaunes, et selon l'analyse aussi, était l'acide 2.6 dinitro-p-toluique décrit déjà par Brückner [1]) et par Claus et Joachim [2]).

0.1639 gr. donnèrent 18 c.c. de N_2 à 15° et 761 m.m.
Trouvé: N 12.8 Calculé pour $C_8H_6N_2O_6$: N 12.4.

Pendant la nitration, effectuée en été, la température était de 20°—25°.

---

[1]) Ber. d. D ch. G. 8, p. 1678.
[2]) Ann. de Liebig 266, p. 220.

Digitized by Google

L'éther méthylique fournit comme seul produit le même éther mononitré pt. de f. 49°, qui se produit aussi à 0°; la température était d'environ 15°. De même l'éther de l'acide 2 nitro-put être recouvré intact d'une solution azotique.

L'amide et la méthylamide furent décomposées en quelques instants; N_2O s'en dégageait et en versant la solution dans l'eau il s'en sépara un acide nitré. L'amide ne fournit que l'acide 2 nitro-; mais la méthylamide nitrée, à une température d'été, donna l'acide 2.6 dinitro-. J'ai répété l'expérience à une température un peu plus basse, en faisant durer la réaction trois jours; dans ce cas aussi l'acide dinitro s'était produit. Les amides de l'acide nitré se comportaient de la même façon, seulement le dégagement de gaz commençait un peu plus tard. Pour les méthylamides la production du nitrate de méthyle fut démontrée.

La diméthylamide, même après un séjour de 4 jours dans l'acide nitrique, n'était pas ou très peu décomposée. En versant la solution dans l'eau et après neutralisation on put en retirer par l'éther une huile jaune qui, saponifiée par HCl, fournit un acide du pt. de f. 187°. L'action de HNO_3 n'était donc pas plus avancée que la formation de la diméthylamide de l'acide 2 nitro-p-toluique.

II. *Acide métatoluique.*

A. Préparation de l'acide et de ses dérivés.

L'acide m. toluique fut préparé de deux manières. D'abord par la métatoluidine (p.s.$_{15}$ 0.992 . pt. d'éb.$_{765}$ 202°.5—203°) en tout comme l'acide para. J'obtins le nitrile déjà décrit par Buchka et Schachtenbeck [1]) comme liquide parfaitement incolore du p.s.$_{15}$ 0.976, pt. d'éb.$_{773}$ 209°.5—210° et pt.

[1]) Ber. d. D ch. G. 22, p. 841.

Digitized by Google

d'éb.$_{10}$ 84°.5. Par refroidissement intense il se solidifie et fond alors entre — 23°.5 et — 23°. Saponifié de la même façon que le p-tolunitrile il donna un acide, qui recristallisé par l'eau se fondait à 110°.

La masse principale de l'acide fut préparée par l'oxydation du m. xylène avec de l'acide azotique faible. Il y a choix de deux préscriptions: celle de Brückner [1]) en tubes clos et celle de Reuter [2]) par ébullition; c'est la dernière que j'ai suivie. Le xylène employé avait le p.s.$_{15}$ 0.870 et le pt. d'éb.$_{769}$ 140°. Il n'était pas souillé par ses isomères beaucoup plus facilement oxydables, ainsi qu'il résulte de ce que le p.s. et le pt. d'éb. de la partie non attaqueé dans l'oxydation n'avaient pas du tout changé.

L'acide ainsi obtenu, quoique recristallisé à diverses reprises, n'avait pas de point de fusion constant. Des essais de purification par cristallisation fractionnée des sels de Ca ou de Ba, ou par réduction avec Sn et ClH des acides nitrés formés en même temps, échouérent. La méthode suivie par Ador et Rilliet [3]) c'est à dire le fractionnement de l'éther éthylique donna un meilleur résultat. La partie principale passa entre 229° et 235°. Pt. d'éb.$_{10}$ 103°—105°; p.s.$_{15}$ 1.034. Le liquide légèrement coloré en jaune, ne se solidifia pas même par refroidissement à —80°.

0.1536 gr. subst. donnèrent 0.4105 gr. CO_2 et 0.1026 gr. H_2O
Trouvé: C 72.90; H 7.42.
Calculé pour $C_{10}H_{12}O_2$: „ 73.17; „ 7.32.

Saponifié par la potasse alcoolique il fournit un acide du pt. de f. 110°.

Une petite quantité de l'éther éthylique bouillait à une température plus élevée en se décomposant partiellement. La distillation dans le vide donna enfin une fraction du pt.

---

[1]) Ber. d. D. ch. G. 9, p. 406.
[2]) Ber. d. D. ch. G. 17, p. 2028.
[3]) Ber. d. D. ch. G. 12, p. 2300.

Digitized by Google

d'éb.$_9$ 150°—156°, qui se solidifia par le refroidissement et après cristallisation dans la ligroïne se fondait à 53°.5.

Une analyse élémentaire indiqua l'éther éthylique d'un acide mononitrotoluique.

0.2018 gr. subst. 0.4255 gr. CO_2 et 0.0915 gr. H_2O; 0 2388 gr. subst. 14.6 c.c. N_2 à 20° et 762.3 m.m.

Trouvé: C 57.50; H 5.04; N 7.0.
Calculé pour $C_{10}H_{11}O_4N$: „ 57.41; „ 5.26; „ 6.7.

Par la saponification il fournit un acide du pt. de f. 212°.

Il paraît donc que dans l'oxydation s'est formé l'acide 6 nitro-m-toluique par le 4 nitro-m-xylène ($CH_3 = 1$ et 3). C'est de ce corps que Beilstein et Kreusler [1]) l'ont obtenu; ils donnent comme pt. de f. de l'acide 211° et pour celui de l'éther éthylique 55°.

Le chlorure, préparé de la même façon que le dérivé p., bout selon Ador et Rilliet [2]) à 218° et 724 m.m.; j'ai trouvé pt. d'éb.$_{773}$ 219°—220°. Par le refroidissement il se solidifia et fondait à —23°. L'addition de chloroforme dans la préparation recommandée par Klages [3]) est superflue. J'obtins 47 gr. de chlorure avec 50 gr. d'acide, tandis qu'il n'obtint que 12 gr. avec 15 gr. de l'acide.

L'éther méthylique, préparé par le chlorure et l'alcool méthylique avait le pt. d'éb.$_{753}$ 220°.5—221. Kellas [4]) donne 214°—215°. Le p.s.$_{15}$ était 1.066.

L'amide obtenue avec le chlorure et l'ammoniaque aqueuse se déposa de l'eau en cristaux blancs, étincelants du pt. de f. 93°—94°.

0.2598 gr. subst. 0.6758 gr. CO_2 et 0.1621 gr. H_2O; 0.2807 gr. subst. 24.4 c.c. N_2 à 14° et 754 m.m.

Trouvé: C 70.94; H 6.93; N 10.2.
Calculé pour C_8H_9ON: „ 71.11; „ 6.67; „ 10.4.

---

[1]) Annal. de Liebig 144, p. 168.
[2]) Ber. d. D. ch. G. 12, p. 2300.
[3]) B. d. D ch. G. 32, p. 1560.
[4]) Z. f. physik. Ch. 24, p. 244.

Digitized by Google

La méthylamide se fond à 44°.5—45°; elle est assez soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le benzène et le chloroforme, peu sensiblement dans l'essence de pétrole.

0.2070 gr. subst. 0.5479 gr. CO_2 et 0.1388 gr. H_2O; 0.2519 gr. subst. 21.5 c.c. N_2 à 18° et 761.7 m.m.

Trouvé: C 72.32; H 7.45; N 9.5.
Calculé pour $C_9H_{11}ON$: „ 72.48; „ 7.38; „ 9.4.

La diméthylamide était un liquide incolore ne se solidifiant pas même à —80°. Le pt. d'éb.$_{12}$ était 148° et le p.s.$_{15}$ 1.043.

0.1791 gr. subst. 0.4799 gr. CO_2 0.1269 gr. H_2O; 0.3369 gr. subst. 26.4 c.c. N_2 à 21°.5 et 758 m.m.

Trouvé: C 73.46; H 7.88; N 8.85.
Calculé pour $C_{10}H_{13}ON$: „ 73.62; „ 7.98; „ 8.6.

B. Dérivés des acides nitrés.

Dans le chapitre suivant je traiterai la préparation des acides nitrés eux-mêmes. J'en ai préparé les dérivés suivants:

Sur l'acide 4 nitro-m-toluique à l'état sec je fis réagir le PCl_5; pour terminer la réaction je dus chauffer au bain-marie. Le $POCl_3$ fut éloigné par distillation dans le vide et le résidu purifié par cristallisation dans CS_2.

Ce chlorure se dissout assez bien non seulement dans le sulfure de carbone, mais aussi dans l'éther, le chloroforme et le bénzène, pas dans l'essence de pétrole. Je m'en suis servi pour préparer quelques autres dérivés quoiqu'il ne fût pas encore tout à fait pur.

L'éther méthylique de l'acide 4 nitro-m-toluique se déposa de l'alcool méthylique ou de l'essence de pétrole en cristaux à peu-près incolores du pt. de f. 72°.5.

0.1973 gr. subst. 0.4012 gr. CO_2 et 0.0814 gr. H_2O; 0.2342 gr. subst. 15.3 c.c. N_2 à 19° et 761.7 m.m.

Trouvé: C 55.45; H 4.58; N 7.5.
Calculé pour $C_9H_9O_4N$: „ 55.38; „ 4.62; „ 7.2.

Digitized by Google

L'amide forme des aiguilles dures et luisantes par cristallisation dans l'eau. Son pt. de f. est à 191°.

0.2370 gr. subst. 0.4633 gr. CO_2, 0.0965 gr. H_2O; 0.1773 gr. subst. 23.8 c.c. N_2 à 17° et 752.4 m.m.

Trouvé: C 53.31; H 4.52; N 15.4.
Calculé pour $C_9H_8O_3N_2$: „ 53.33; „ 4.44; „ 15.55.

La méthylamide cristallise dans l'eau en plaques blanches, éclatantes du pt. de f. 135°—136°. Elle n'est pas très soluble dans l'éther.

0.1920 gr. subst. 0.3906 gr. CO_2 et 0.0877 gr. H_2O; 0.1736 gr. subst. 21.8 c.c. N_2 à 17° et 751.8 m.m.

Trouvé: C 55.48; H 5.08; N 14.4.
Calculé pour $C_9H_{10}O_3N_2$: „ 55.67; „ 5.16; „ 14.4.

La diméthylamide est assez soluble dans l'eau, l'éther et l'alcool. Par évaporation de ce dernier dissolvant sur l'acide sulfurique on obtint des cristaux épais carnés, même d'un demi c. m. parfaitement incolores, mais se colorant en rouge par la lumière, très vite même à la lumière directe du soleil. Par recristallisation dans l'alcool on réobtint les mêmes cristaux incolores qui de nouveau offraient le phénomène. J'y reviendrai. Le pt. de f. était 88°.5.

0.1598 gr. subst. 0.3364 gr. CO_2 et 0.0836 gr. H_2O; 0.1582 gr. subst. 18.4 c.c. N_2 à 17° et 760 m.m.

Trouvé: C 57.42; H 5.81; N. 13.5.
Calculé pour $C_{10}H_{12}O_3N_2$: „ 57.69; „ 5.77; „ 13.45.

Le chlorure de l'acide 2 nitro-métatoluique fut malheureusement perdu. Le peu que j'avais pu sauver fut transformé en amide, dont le pt. de f., après cristallisation dans l'eau, était 135°—136°.

Digitized by Google

C. Nitration à 0°.

Jacobsen [1]), en nitrant l'acide m-toluique par de l'acide azotique concentré froid, avait obtenu un mélange de deux acides mononitrés, qu'il sépara par cristallisation fractionnée des sels barytiques. Le produit principal, l'acide 4 nitro-m-toluique se fondait à 219°, le produit accessoire, l'acide 2 nitro-m-toluique à 182°.

La nitration avec l'acide azotique reél à 0° donna le même résultat. J'ai effectué avec succès la séparation des deux acides nitrés de la façon décrite par Jacobsen. Les deux sels barytiques, bien caractérisés par Jacobsen, se distinguaient facilement à la vue. J'ai trouvé pour l'acide 4 nitro-le pt. de f. 223°, tandis que l'acide 2 nitro-se fondait à 184°—185°. La quantité produite du premier était le double du second.

Le liquide, obtenu en versant la solution azotique dans l'eau, séparé des deux acides, fournit après neutralisation de l'acide azotique un petit peu d'un acide se fondant plus bas, à 132°; selon le dosage d'azote ce pouvait être un acide mononitré.

0.2325 gr. subst. 15.4 c.c. N_2 à 16° et 758.6 m.m.
Trouvé: N 7.7.
Calculé pour $C_8H_7O_4N$: N 7.7; pour $C_8H_6O_6N_2$. N 12.4.

Mais puisque tous les acides m-toluiques mononitrés sont connus et fondent plus haut, il était possible que ce fût un mélange des deux isomères à pt. de f. constant. La quantité en était trop petite pour l'examiner plus en détail. J'ai encore observé qu'il se colorait en rouge lors qu'on le chauffe avec un alcali mais ce phénomène était tout autre que la coloration de quelques acides dinitrés sur lesquels je reviendrai.

La nitration de l'éther méthylique donna un produit ne se solidifiant que partiellement; la partie solide recristal-

[1]) Ber. d. ch. G. 14, p. 2353.

Digitized by Google

lisée dans l'alcool méthylique se fondait à 71.°5 et s'accordait, quant à la forme cristalline, avec l'éther méthylique de l'acide 4 nitro-m-toluique. Le résidu liquide fut saponifié pur HCl et transformé en sel barytique. La présence de l'acide 2 nitro se laissa aisément constater.

L'amide nitrée était de même un mélange. Après quelques cristallisations dans l'alcool le produit principal était pur; il se composait d'aiguilles luisantes, faiblement jaunes, du pt. de f. 191° s'accordant avec l'amide de l'acide 4 nitro-m-toluique.

Des cristallisations répétées des résidus des eaux-mères fournirent enfin un peu d'aiguilles fondant à 134° identiques à celles de l'acide 2 nitro ainsi que le démontrait le pt. de f. d'un mélange des deux.

La méthylamide donna aussi comme produit principal la méthylamide de l'acide 4 nitro-m-toluique à pt. de f. 135°. Les efforts pour séparer le reste fournirent enfin quelques épais cristaux jaunes, qu'on put séparer par triage et qui fondaient à 154°. Par saponification ils ne donnaient pas l'acide 2 nitro-m-toluique, mais la quantité était trop minime pour des recherches ultérieures. Par saponification des restes et transformation en sels barytiques on put néanmoins démontrer la présence de l'acide 2 nitro.

La diméthylamide donna un résultat un peu différent; il est possible qu'un mélange des deux composés mononitrés se soit produit, mais je n'en ai pu séparer comme produit principal que la diméthylamide de l'acide 4 nitro-m-toluique à pt. de f. 88°.5; l'autre ne put être trouvé même en le transformant en sel barytique. Cette diméthylamide se fondant à 88°.5 n'offrit cependant pas la coloration en rouge par la lumière, comme celle que je décris à la page 164; ce qui est bien curieux. J'en parlerai encore à la fin de ce mémoire.

Digitized by Google

D. Nitration à la température ordinaire.

Contrairement aux dérivés des acides para- et ortho- la nitration de la plupart des composés méta- à la température ordinaire était anormale. J'ai étudié un peu plus la réaction pour l'acide lui-même; mais partout où se forme un acide nitré c. à d. avec les amides et méthylamides le phénomène est le même.

Lorsque la solution de l'acide m-toluique dans l'acide azotique abandonnée durant 24 heures fut versée dans l'eau il ne s'en sépara que peu de matière solide. Celle-ci, ainsi que sa solution aqueuse, avaient la particularité de se colorer d'abord en violet puis en rouge par l'addition d'une forte lessive de potasse caustique. J'en parlerai plus tard.

La matière solide fut purifiée par dissolution dans le benzène et précipitation de cette solution par l'essence de pétrole. J'obtins ainsi une matière du pt. de f. 170°—171°. Par des recristallisations dans l'alcool faible, se formaient enfin des aiguilles fines, légèrement jaunes du pt. de f. 173°, qui se coloraient encore très fortement avec KOH. Un dosage d'azote démontra que c'était un acide dinitré.

0.1910 gr. subst. 20.3 c.c. N_2 à 15° et 765 m.m.
Trouvé: N 12.5; calculé pour $C_8H_6O_6N_2$; N 12.4.

J'indiquerai plus loin la position relative des groupes NO_2.

Quant au pt. de f. de cet acide j'ai observé qu'une petite partie se liquéfie à environ 150° mais même quand on maintient la température pendant 10 minutes entre 150° et 170° la quantité liquide n'augmente pas.

La nitration de l'acide 4 nitro m. toluique offrait absolument les mêmes phénomènes; mais ici je n'ai pas isolé l'acide dinitré pour ne pas trop sacrifier de matière première.

Le cas était le même pour les amides et méthylamides des acides m. toluique et 4 nitro-m. toluique. Toutes furent décomposées de la façon ordinaire c. à d. avec dégagement

Digitized by Google

de N_2O, qui, ainsi que cela se montre avec les dérivés de l'acide p. toluique, se produit immédiatement avec les amides, après quelques instants avec les méthylamides. En versant la solution azotique dans l'eau tout reste dissout; l'acide extrait par l'éther se colorait fortement avec la lessive potassique; un petit peu d'acide dinitré (pt. de f. 172°) fut chaque fois trouvé, mais aussi un peu d'acide mononitré; ce qui doit être attribué à la plus courte durée de l'action comparée à celle sur l'acide.

L'éther méthylique donna après 24 heures un produit nitré, qui cristallisé dans l'alcool méthylique fournit comme produit principal un éther de l'acide dinitro-m. toluique fondant à 104°—105°. Saponifié par HCl il donna un acide à pt. de f. 171°—172°, qui se colorait par KOH, et se liquéfiait partiellement à ± 150°. Un peu de l'éther méthylique de l'acide 4 nitro-m. toluique (pt. de f. 71°). put être séparé encore de l'eau mère. Celui-ci, nitré à la température ordinaire, donna aussi comme produit principal l'éther dinitré fondant à 104°.

Sur la diméthylamide l'acide azotique n'agit, même en 24 heures, qu'en formant le produit nitré 4. En épuisant par l'éther la solution aqueuse neutralisée, on obtint un produit qui une fois recristallisé fond déjà à 86° et est donc à peu près pur.

La diméthylamide de l'acide 4 nitré ne fut pas changée par HNO_3 ce qui s'accorde avec le résultat précédent.

III. *Acide orthotoluique.*

A. L'acide et ses dérivés.

L'acide orthotoluique fut préparé de la même façon que l'acide méta c. à d. par l'o-toluidine et par l'o-xylène.

Digitized by Google

Le nitrile obtenu par la toluidine et purifié par distillation avec de la vapeur d'eau était un liquide incolore à pt. d'éb.$_{15}$ de 90° et du p. s.$_{15}$ de 0.992. Le pt. de f. se trouva de —13° à —14°.

La saponification de la façon indiquée par Cohn [1]) fournit un acide qui distillé avec la vapeur d'eau et cristallisé dans l'eau se fondait de 102°.5 à 103°.

L'oxydation de l'o-xylène se fit selon le précepte de Fittig et Bieber [2]). Le xylène employé avait le pt. d'éb.$_{761}$ 143°.5—144°, le p. s.$_{15}$ 0.883 et le pt. de f. —27° Colson [3]) a trouvé —28°.

La partie non oxydée par l'acide azotique avait un p. s. beaucoup plus haut et ne passa pas sans décomposition dans la distillation. Très probablement il contenait des composés nitrés.

L'acide obtenu s'accorda, quant à la forme et le pt. de f., avec celui obtenu par le nitrile.

Le chlorure fut préparé comme celui de l'acide p. toluique c. à d. avec l'acide et PCl_5 sans dissolvant. Le rendement était quantitatif. Klages [4]) qui ajouta du chloroforme à la préparation obtint beaucoup d'anhydride qu'il dut transformer à son tour en chlorure; l'addition d'un dissolvant est donc nuisible ici. Comme pt. d'éb.$_{762}$ du liquide incolore j'ai trouvé 212°. Ador et Rilliet [5]) donnent pt. d'éb.$_{733}$ 211°.

L'éther méthylique préparé avec le chlorure et l'alcool méthylique était un liquide incolore du p. s.$_{15}$ 1.073 et du pt. d'éb.$_{760}$ 213°. Kellas [6]) donne 207°—208°. Le

[1]) Ann. de Liebig 240, p. 280.
[2]) Ann. de Liebig 156, p. 242.
[3]) Ann. de Ch. et de Ph. (6) 6, p. 128.
[4]) Ber. d. D. ch. G. 32, p. 1561.
[5]) Ber. d. D. ch. G. 12, p. 2300.
[6]) Z. f. physik. Ch. 24, p. 244.

Digitized by Google

pt. de f. de la substance apparemment pas tout à fait sèche fut trouvé entre —54° et —51°.

L'amide avait été obtenue par Weith [1]) en saponifiant le nitrile. D'accord avec ses données j'ai trouvé, tant pour l'amide préparée de cette façon, que pour celle obtenue au moyen du chlorure le pt. de f. 138°. Elle se cristallisait dans l'eau en aiguilles plates, blanches, éclatantes.

La méthylamide fut purifiée par cristallisation dans l'eau ou l'alcool faible. Elle se déposa sous forme liquide, qui par l'addition d'un cristal fournit des aiguilles blanches du pt. de f. 75°.

0.1708 gr. subst. 0.4506 gr. CO_2 et 0.1162 gr. H_2O; 0.2644 gr. subst. 20.5 c.c. N_2 à 17° et 765 m.m.

Trouvé: C 72.40; H 7.58; N 9.5.
Calculé pour $C_9H_{11}ON$: „ 72.48; „ 7.38; „ 9.4.

La diméthylamide était un liquide parfaitement incolore du pt. d'éb.$_{18}$ 147° et du p. s.$_{25}$ 1.033. Même par refroidissement à —80° elle ne se solidifia pas.

0.1785 gr. subst. 0.4801 gr. CO_2 et 0.1290 gr. H_2O; 0,2446 gr. subst. 20.3 c.c. N_2 à 15° et 763 m.m.

Trouvé: C 73.36; H 8.03; N 8.55.
Calculé pour $C_{10}H_{13}ON$: „ 73.62; „ 7.97; „ 8.6.

B. Dérivés des acides nitrés.

Avec les deux acides mononitrés, obtenus par l'acide o-toluique de la façon décrite plus loin, j'ai préparé les dérivés suivants:

a. de l'acide 4. nitro-o-toluique.

Le chlorure après la distillation du $POCl_3$ fut recristallisé par le chloroforme. Il formait des aiguilles blanches

---

[1]) Ber. d. D. ch. G. 6, p. 420.

Digitized by Google

du pt. de f. 59°—60°, stables à l'air et non facilement attaquables par l'eau.

L'éther méthylique préparé avec le chlorure cristallisa dans l'alcool méthylique sous forme de prismes oblongs du pt. de f. 69°.

0.2088 gr. subst. 0.4227 gr. CO_2 et 0.0880 gr. H_2O; 0.2886 gr. subst. 17.4 c.c. N_2 à 15° et 764.5 m.m.

Trouvé: C 55.21; H 4.66; N 7.1.
Calculé pour $C_9H_9O_4N$: „ 55.38; „ 4.62; „ 7.2.

L'amide cristallisa dans l'alcool faible en aiguilles presque blanches du pt. de f. 173°—174° d'accord avec l'amide obtenue par Landsberger [1]) au moyen de l'o-tolunitrile nitré.

La méthylamide se déposa dans l'alcool faible en aiguilles blanches très fines qui se fondaient à 160°. Elle se dissout facilement dans l'alcool et l'éther; assez facilement dans l'eau, plus que l'amide du moins.

0.2244 gr. subst. 0.4567 gr. CO_2 et 0.1044 gr. H_2O; 0.1700 gr. subst. 21.2 c.c. N_2 à 16° et 752 m.m.

Trouvé: C 55.52; H 5.17; N 14.4.
Calculé pour $C_9H_{10}O_3N_2$: „ 55.67; „ 5.15; „ 14.4.

La diméthylamide recristallisée quelques fois dans l'éther, ou mieux encore dans un mélange d'alcool et d'éther se fondait de 105°—106°. Elle se dissout assez facilement dans ces deux dissolvants et aussi dans l'eau. Des traces de ce dernier liquide font beaucoup baisser le pt. de f.; ce que du reste j'ai trouvé pour toutes les diméthylamides.

0.1726 gr. subst. 0.3628 gr. CO_2 et 0.0890 gr. H_2O: 0.1760 gr. subst. 20.3 c.c. N_2 à 16° et 759 m.m.

Trouvé: C 57.33; H 5.73; N 13.4.
Calculé pour $C_{10}H_{12}O_3N_2$; „ 57.69; „ 5.77; „ 13.45.

---

[1]) B. d. D. ch. G. 31, p. 2880.

Digitized by Google

b. de l'acide 6 nitro-o-toluique.

Le chlorure préparé de la même façon que son isomère fondait de 68°—68°.5. Il servit à la préparation des autres dérivés.

L'éther méthylique cristallisa par l'alcool méthylique sous forme d'aiguilles faiblement jaunes du pt. de f. 66°.

0.1849 gr. subst. 0.3741 gr. CO_2 et 0.0772 gr. H_2O; 0.2576 gr. subst 16.2 c.c. N_2 à 15° et 765.5 m.m.

Trouvé: C 55.18; H 4.64; N 7.4.
Calculé pour $C_9H_9O_4N$: „ 55.38; „ 4.62; „ 7.2.

L'amide formait par cristallisation dans l'eau des aiguilles laineuses, blanches, du pt. de f. 163°.

0.1906 gr. subst. 0.3715 gr. CO_2 et 0.0782 gr. H_2O; 0.1266 gr. subst. 17.4 c.c. N_2 à 15° et 749 m.m.

Trouvé: C 53.17; H 4.56; N 15.8.
Calculé pour $C_8H_8O_3N_2$: „ 53.33; „ 4.44; „ 15.55.

La méthylamide cristallisa dans l'eau en aiguilles blanches du pt. de f. 131°—132°.

0.1832 gr. subst. 0.3727 gr. CO_2 et 0.0853 gr. H_2O; 0.1432 gr. subst. 17.4 c.c. N_2 à 15° et 761 m.m.

Trouvé: C 55.49; H 5.17; N 14.3.
Calculé pour $C_9H_{10}O_3N_2$: „ 55.67; „ 5.15; „ 14.4.

La diméthylamide cristallisa dans l'éther en épais cristaux légèrement jaunâtres du pt. de f. 69°.5—70.

0.1592 gr. subst. 0.3352 gr. CO_2 et 0.0836 gr. H_2O; 0.1813 gr. subst. 21.0 c.c. N_2 à 15° et 762 m.m.

Trouvé: C 57.43; H 5.83; N 13.6.
Calculé pour $C_{10}H_{12}O_3N_2$: „ 57.69; „ 5.77; „ 13.45.

Digitized by Google

C. Nitration à 0°.

Par la nitration de l'acide o-toluique FITTIG et RAMSAY [1]) obtinrent un acide mononitré se fondant selon eux à 145°. JACOBSEN et WIERSS [2]) démontrèrent que c'était un mélange de deux acides isomères; par cristallisation répétée dans l'alcool très faible, ils obtinrent comme produit principal, un acide se fondant à 179° tandis qu'il est à remarquer qu'une plus petite partie se fondait aussi à 145°. Comme critérium de la pureté de ce dernier, l'acide nitré β, ils indiquent que le pt. de f. ne changea plus par des cristallisations répétées.

La nitration avec l'acide HNO_3 réel me fournit de même un produit qui se fondait assez nettement de 144°—146°. Or comme les recherches citées de JACOBSEN et WIERSS n'excluaient pas, à mon avis, la possibilité, que leur acide β-fût encore un mélange, j'ai cherché une autre méthode de séparation. La cristallisation fractionnée des sels de calcium ne donna aucun résultat; je réussis mieux à obtenir la séparation au moyen des éthers méthyliques. Le mélange de ces composés fut assez soluble dans l'alcool méthylique chaud, le benzène et l'éther; moins dans l'essence de pétrole. En recristallisant dans le premier dissolvant de grands prismes plats à dessin de sablier se déposèrent les premiers, puis par le refroidissement complet, apparurent de petites aiguilles jaunâtres. J'ai enfin réussi par un triage, combiné à des recristallisations dans l'alcool méthylique en solution peu concentrée (par ce qu'autrement les cristaux deviennent trop petits) à obtenir une séparation complète. Dans ces opérations j'ai naturellement beaucoup perdu, néanmoins j'ai obtenu avec 60 gr. d'acide o-toluique 30 gr. de prismes parfaitement purs se fondant à 69° et 16 gr. de petites aiguilles pures aussi se fondant à 66°.

Les deux éthers ont été saponifiés séparément par l'acide

---

[1]) Ann. de LIEBIG 168, p. 250.
[2]) Ber. d. D. ch. G. 16 p. 1956.

Digitized by Google

chlorhydrique. Les prismes donnèrent un acide se cristallisant en aiguilles plates du pt. de f. 178—178°.5 évidemment concordant avec le produit principal de Jacobsen: l'acide 4 nitro-o-toluique [1]).

Les aiguilles fondant à 66° au contraire fournirent un acide cristallisant en aiguilles moins plates du pt. de f. 184°—184°.5. Je regarde cet acide, malgré la différence du pt. de f., comme l'acide 6 nitro-o-toluique, l'acide β. J'y reviendrai.

La nitration de l'éther méthylique de l'acide o-toluique donna un résultat tout à fait analogue. J'ai séparé les produits de nitration de la même façon et j'ai obtenu ainsi des éthers en tous points identiques avec les prismes et aiguilles susdits. Quant aux quantités relatives je veux mentionner qu' avec 2 gr. de l'éther o-toluique j'obtins presque 1.5 gr. des prismes et un peu plus que 0.5 gr. des aiguilles, donc un peu plus du composé α qu'avec l'acide libre.

Tant l'amide que la mono- et la diméthylamide de l'acide o-toluique donnèrent à 0° un mélange de deux dérivés nitrés. Lorsque le produit de nitration de la premiére fut dissout dans de l'alcool très faible, il se déposa tant qu'il était chaud d'abord de grandes aiguilles, plus tard de petites. En les séparant avant le refroidissement complet du liquide j'obtins l'amide pure de l'acide 4 nitro du pt. de f. 173°—174°. Je n'ai pas réussi à séparer les cristaux qui se produisaient dans l'eau-mère, pas même par différents dissolvants. C'est pourquoi je ne puis donner les quantités relatives des deux produits, mais ce qui est certain c'est que la formation du composé α est prépondérante de beaucoup. J'ai démontré la présence du composé β en saponifiant le mélange non séparé et en transformant les acides obtenus en éthers méthyliques. Les deux formes cristallines se distinguaient très nettement.

---

[1]) Jacobsen Ber. d. D. ch. G. 17, p. 162.

Digitized by Google

Le cas est le même pour les méthyl- et diméthylamides. Ce n'est que le produit α principal qui fut isolé. Dans le mélange non séparé j'ai démontré la présence du composé β de la même façon que pour l'amide, quoique la quantité en eût encore diminué par la présence des groupes CH_3.

A cause de la grande solubilité dans l'eau de la diméthylamide nitrée je n'ai pas versé sa solution azotique dans l'eau mais sur un petit excès de carbonate de sodium cristallisé mélangé avec quelques petits morceaux de glace. La température ne monta pas au dessus de 0° et l'épuisement par l'éther donna un meilleur rendement.

D. Nitration à la température ordinaire.

L'acide o-toluique lui-même fournit par un séjour de 24 heures dans HNO_3, des aiguilles presque blanches du pt. de f. 205°—206° donc l'acide 4, 6 dinitro-o-toluique pour lequel Jacobsen et Wiebss [1]) donnent le pt. de f. 206°.

Tant l'acide mononitré α fondant à 178°—178°.5 que l'isomère β fondant à 184°—184°.5 donnent dans des circonstances égales ce même acide dinitré.

L'éther méthylique de l'acide o-toluique donna en 24 heures un produit qui se cristallisa dans l'alcool méthylique en petites aiguilles du pt. de f. 73°—73°.5. De l'eau mère on obtint encore quelques prismes de l'éther mononitré α. Les aiguilles étaient l'éther de l'acide dinitré 4, 6 déjà décrit par Racine [2]) qui donne le pt. de f. 73°—74°.

Pour éviter toute confusion avec les éthers mono-nitrés, dont le pt. de f. ne diffère pas beaucoup, j'en ai fait l'analyse.

0.2175 gr. subst. 0.3567 gr. CO_2 et 0.0748 gr. H_2O.

Trouvé: C 44.73; H 3.82.

Calculé pour $C_9H_8O_6N_2$: „ 45.00; „ 3.75.

---

[1]) Ber. d. D. ch. G. 16, p. 1958.

[2]) Ann. de Liebig 239, p. 77.

Digitized by Google

Une partie fut saponifiée en tube clos par HCl, l'acide obtenu fondait de 205°—206°.

Tant l'éther α-que celui β-nitré donnèrent le même éther dinitré.

Les amides et méthylamides de l'acide o-toluique et de son dérivé nitré α furent décomposées de la façon normale; à côté de N_2O on obtint avec toutes les quatres l'acide dinitré 4, 6. Quant à la vitesse de la décomposition on put faire les mêmes remarques que pour les dérivés correspondants para et méta.

Le résultat de la nitration de la diméthylamide o-toluique et de son dérivé α nitré est tout à fait analogue à celui avec le dérivé de l'acide métatoluique c. à d. la diméthylamide, même en 24 heures, n'est pas, ou très peu, décomposée et le dérivé nitré α était le seul qu'on pût séparer. Je n'ai pu démontrer la présence d'un dérivé dinitré.

DISCUSSION DES RÉSULTATS.

Les observations mentionnées donnent lieu à quelques conséquences et remarques que je vais communiquer.

Quant à l'influence des circonstances dans lesquelles la nitration a eu lieu, il paraît de nouveau que celle de la température est la plus grande. A 0° ne se formaient que des dérivés mononitrés, à la température ordinaire deux groupes nitro entrent dans le noyau dans la plupart des cas. Pour les dérivés de l'acide p. toluique une témpérature de 20°—25° était nécessaire, tandis que ceux des acides m. et o. donnèrent des produits dinitrés déjà à 15°. La durée de l'action semble aussi exercer quelque influence mais beaucoup moins grande; l'acide o-toluique p. e.ne donna après 24 heures que l'acide dinitré tandis que les amides dans un temps

Digitized by Google

plus court (jusqu' à cessation du dégagement de gaz) n'en fournissaient qu'une partie.

Il fut démontré aussi que les groupes azotés restent intacts à 0° mais sont attaqués à la température ordinaire.

Un avantage considérable de l'emploi de l'acide azotique réel, c'était: l'absence totale de phénomènes d'oxydation, ce qui naturellement était favorable pour les rendements et la pureté des composés nitrés, et surtout aussi la facile production de composés dinitrés, même dans le cas où on ne les avait pas obtenu d'une autre manière (acide m-toluique). Je ne saurais dire si les proportions entre les produits principaux et accessoires ont changé aussi puis que les données quantitatives manquent.

L'influence des groupes liés au résidu acide n'était que très faible. J'ai seulement observé que la quantité du produit accessoire par rapport au produit principal diminuait lors que le groupe négatif OH de l'acide était remplacé par des groupes azotés plus positifs. Jamais cependant cette influence a été telle que le groupe NO_2 prit une autre place que dans l'acide lui-même.

Il est remarquable que les diméthylamides, même en 24 heures à la température ordinaire, n'ont jamais fourni qu'un composé mononitré. Sans doute le manque d'hydrogène à l'azote pourrait jouer ici un rôle, quoique d'autres diméthylamides soient bien décomposées dans les mêmes circonstances [1]).

Quant à l'influence du résidu acide nitré, spécialement sur les groupes azotés, j'ai trouvé ce qui suit: à 0° les amides, aussi bien que leurs dérivés méthyliques, restent intactes. A la température ordinaire les amides et les monométhylamides furent décomposées en acide dinitré, N_2O et eau (resp. nitrate méthylique) tandis que les diméthylamides ne furent pas décomposées. En cela les acides toluiques ou

---

[1]) Comparez p. e. TAVERNE ce Rec. 17, p. 190 et MONTAGNE 19, p. 46.

Digitized by Google

plutôt leurs dérivés nitrés s'écartent de l'acide benzoïque et plusieurs de ses dérivés (tels que les acides chlorobenzoïques, phénylacétique et phénylpropionique) et seraient comparables à l'acide trichloracétique [1]).

Ceci est très étrange, car l'acide trichloracétique, selon sa constante d'affinité, est un acide très fort, ce qu'on ne pourrait pas dire des acides nitrotoluiques. Car, quoique les valeurs dont il s'agit ici ne soient pas connues, une comparaison des constantes de l'acide benzoïque, des acides nitrobenzoïques et des acides toluiques [2]) cependant ferait croire qu'elles seront plus petites. D'ailleurs il est remarquable que l'acide 4 nitro-m. toluique n'indique aucune différence appréciable avec ses isomères, quand on se rappelle que la constante d'affinité de l'acide benzoïque, par l'introduction d'un groupe NO_2 à la place m-, ne s'agrandit que cinq fois, mais déjà cent fois lorsque ce groupe se trouve à la place ortho, et que l'acide 4 nitro-m. toluique a le groupe NO_2 à la place ortho par rapport au carboxyle.

Il paraît donc que non seulement la négativité des résidus acides mais encore d'autres facteurs jouent un rôle ici.

Je veux ajouter encore quelques mots sur la place que les groupes NO_2 occupent dans le noyau. L'expérience nous a appris que le groupe NO_2 entre surtout, par rapport à CO_2H, à la place méta, beaucoup moins aux places ortho et para; par rapport à CH_3 au contraire il prend surtout la place para, beaucoup moins ortho. Les quantités des isomères qui se forment peuvent être indiquées par des nombres proportionnels déterminés. Or selon les recherches de M. Holle-

---

[1]) Ce Rec. 6, p. 234.

[2]) Voir pour ces valeurs: Ostwald Z. f. physikal. Chem. 4, p. 246 et suiv. Il est curieux que l'acide o-toluique, où l'on s'attend à trouver la plus grande influence affaiblissante du groupe CH_3, ait une constante d'affinité exactement deux fois plus grande (0.012), que l'acide benzoïque (0.006).

Digitized by Google

MAN [1]) lorsque deux groupes sont introduits le troisième (ici NO_2) prendra principalement la place pour laquelle le produit des nombres proportionnels sera le plus grand, si du moins elle est libre, et que par conséquent nous pourrons nommer la favorisée.

Dans l'acide p-toluique il y a une place (2 ou 6) qui mérite ce nom et nous voyons qu'il ne se forme qu'un acide mononitré (NO_2 sur 2) et aussi un acide dinitré (2.6); mais il faut aussi tenir compte de ce que le groupe NO_2 se place par rapport à un autre de préférence dans la position méta.

Dans l'acide o-toluique les places 4 et 6 seront selon cette règle les plus favorisées pour l'entrée du groupe NO_2 et l'on voit se former les deux isomères mais dans la proportion de 2 sur 1. C'est un cas un peu pareil à celui que M. HOLLEMAN [2]) a discuté pour l'acide m-chlorobenzoïque. Faute de nombres proportionnels exacts je ne puis examiner dans cet exemple les suppositions mentionnées là [3]).

Pour la même raison il est difficile d'examiner si la nitration de l'acide m-toluique correspond à la règle. Seul il paraît que le nombre proportionnel pour le m-nitro toluène doive être zéro ou du moins très petit, car la place 5 n'est pas occupée directement par le groupe NO_2. Du reste on pouvait s'attendre à ce que les places 4 et 2 fussent les plus favorisées.

Dans la nitration de l'acide o-toluique JACOBSON et WIERSS [4]) obtinrent un acide nitré, dit β, à pt. de f. 145° c'est à dire la même température où un mélange des acides α et β se liquéfie. A cause de la séparation des acides nitrés que

---

[1]) Compt. rend. de l'acad. des Sc. d'Amsterdam 1900. p. 537.
[2]) Ce Rec. 19, p. 188.
[3]) l. c. p. 202.
[4]) Ber. d. D. ch. G. 16, p. 1956.

Digitized by Google

j'ai operée, je crois que leur acide β était encore un mélange des acides nitrés 4 et 6; et que dans l'acide qui fond à 184°—184°.5 le groupe NO_2 occupe la place 6 résulte de ceci que cet acide diffère non seulement de l'acide 4 mais aussi des acides 3 et 5 préparés d'autres manières. La place 6 est la seule qui reste.

J'ai indiqué pour l'acide dinitro m-toluique les places 2 et 4 pour NO_2 parce que les deux acides mononitrés qui le devancent ont les groupes NO_2 à ces places. Ceci s'accorde aussi avec la règle déjà citée de M. Holleman [1]) (pour autant qu'on puisse l'examiner quantitativement).

La coloration violette, passant au rouge, que cet acide donne avec les alcalis forts s'accorde avec le phénomène décrit d'abord par V. Meyer [2]) pour l'acide dinitro benzoïque, remarqué plus tard par Lobry de Bruyn [3]), Loring Jackson et Boos [4]), Hantzsch et Kissel [5]) chez d'autres composés nitrés, et expliqué par ces derniers comme conséquence de la production de sels d'acides nitrés de la composition $R-N\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagdown O\\ OH\\ OH\end{matrix}$. Il est remarquable que les acides 2.6 dinitro-p- et 4.6 dinitro-o-toluiques, les vrais homologues de l'acide dinitrobenzoïque examiné par V. Meyer, n'offrent pas ce phénomène, tandis que dans l'acide dinitro-m-toluique la position relative des groupes NO_2 et CO_2H en est une tout autre.

Un second phénomène de coloration que je dois remémorer encore, c'est la coloration en rouge par la lumière de la dimé-

---

[1]) Voir pag. 179.
[2]) Ber. d. D. ch. G. 27, p. 3154.
[3]) Ce Rec. 14, p. 89 et 151.
[4]) Am. ch. J. 20, p. 444.
[5]) Ber. d. D. ch. G. 32, p. 3137.

Digitized by Google

thylamide 4 nitro toluique. Quoique la différence mentionnée [1]) pour la substance préparée de deux façons différentes indique une impureté, je n'ai pu trouver aucune preuve décisive pour cette opinion. Au contraire les cristaux parfaitement incolores recristallisés plusieurs fois se coloraient toujours et non pas superficiellement mais aussi à l'intérieur ainsi qu'on le constata en les broyant sous le microscope. La conjecture que le voisinage des groupes NO_2 et $N(CH_3)_2$ pourrait être la cause du phénomène ne fut que peu fortifiée par la diméthylamide de l'acide o-nitro benzoïque, qui ne présente cette coloration qu'à un très faible degré [2]).

Je n'ose décider si c'est un exemple de phototropie [3]) car, à la température ordinaire du moins, la coloration ne disparaît pas dans l'obscurité.

Enfin je donne encore un aperçu des pt. de f. des substances examinées. Il ne présente que peu d'écarts des régularités observées jusqu' ici. Je fais seulement remarquer que dc presque tous les dérivés de l'acide 4 nitro o-toluique les pt. de f. sont situés plus haut que ceux des dérivés correspondants de l'acide nitré 2. Seul l'acide lui-même et son chlorure se fondent à une température plus basse.

---

[1]) Voir pag. 166.

[2]) J'ai préparé cette diméthylamide, qui n'a pas encore été décrite. En faisant réagir PCl_5 sur l'acide o-nitro benzoïque dans le chloroforme, qui fut ensuite évaporé dans le vide, tandis que le chlorure restant fut purifié du $POCl_3$ au moyen d'essence de pétrole, j'obtins le chlorure comme une huile jaunâtre qui fut transformée en diméthylamide. Par évaporation de sa solution éthérée l'o-nitro benzodiméthyl amide formait d'abord un liquide épais, cristallisant sous une cloche sur l'acide sulfurique. Après quelques recristallisations dans l'éther elle se fondait à 78°.

[3]) Marckwald Z. f. physikal. Ch. 30, p. 140.

Digitized by Google

POINTS DE FUSION.

	Acide.	Ether méthylique.	Chlorure.	Amide.	Méthyl-amide.	Diméthyl-amide.	Nitrile.
p-toluique	179°	34°	—1°.5	159°.5	145°—145°.5	41°	29°.5
m-toluique	110°	? liq.	—23°	93°—94°	44°.5—45°	? liq.	—23°.5 à —23°
o-toluique	102°.5—103°	—54° à —51°		138°.5	75°	? liq.	—13°
2. nitro-p-toluique	188°.5—189°	49°		166°—166°.5	149°	49°.5 ?	
4. nitro-m-toluique	223°	72.5°		191°	135°—136°	88°.5	
2. nitro-m-toluique	184°—185°			135°.5—136°			
4. nitro-o-toluique	178°—178°.5	69°	59°—60°	173°—174°	160°	105°.5—106°	
6. nitro-o-toluique	184°—184°.5	66°	68°—68°.5	163°	131°—132°	69°.5—70°	
2. 6. dinitro-p-toluique	159°						
2. 4. dinitro-m-toluique	173°	104°—105°					
4. 6. dinitro-o-toluique	206°	73°—74°					

Digitized by Google

Influence d'acides sur la solubilité des sels à ion de même nom,

PAR *M.* J. E. ENKLAAR.

La loi connue de l'action des masses de GULDBERG et WAAGE a conduit M. NERNST à quelques considérations théoriques concernant l'équilibre des solutions saturées d'électrolytes fortement dissociés, en contact avec la phase solide.

Il s'agit ici de deux sortes d'équilibres: 1°. de celui entre les produits du dédoublement électrolytique et le reste non dédoublé de l'électrolyte dans la solution, 2°. de celui entre la solution et la phase solide.

Supposons un électrolyte binaire et la partie non dédoublée pratiquement nulle, la concentration m_0 de chacun des ions sera celle du sel dissout. Le carré de la concentration des ions m_0^2 sera le facteur auquel la vitesse de la réaction inverse (la reproduction de la substance par les ions) est proportionnelle.

Qu'arrivera-t-il si l'on ajoute alors à la solution saturée susdite une substance à ion de même nom, mais dissociée

Digitized by Google

électrolytiquement à un degré très avancé (p. e. à une solution saturée de chlorure de sodium du chlorure de potassium), en supposant que la substance ajoutée ne puisse former avec la substance primitive dans les conditions de l'expérience aucune combinaison (sel double ou sel complexe)? La dissociation de la substance primitive diminuera puisque la concentration de l'ion commun aura augmenté. La substance se formant de nouveau au dépens des ions ne saurait rester dans la solution, si l'équilibre se maintenait entre la solution et la phase solide; par conséquent elle se dépose, c'est à dire elle s'ajoute à la substance solide à côté de la solution. Le produit des concentrations des ions reste constant. M. Nernst, partant d'un point de vue aussi général que possible, admit qu'aucune des substances dissoutes ne fut totalement dissociée. Représentons avec M. Nernst la concentration de l'électrolyte binaire primitif dans l'eau pure par m_0, celle de l'électrolyte ajouté dans la solution commune par x et celle de la substance primitive après l'addition de la seconde par m, les degrés de dissociation respectifs par α_0, α_1 et α, alors le produit des concentrations des ions après l'addition sera $m\alpha(m\alpha + x\alpha_1)$ et la constance de ce produit sera exprimée par l'équation:

$$m_0 \alpha_0^2 = m\alpha(m\alpha + x\alpha_1). \quad . \quad . \quad . \quad (II).$$

L'égalité du reste non dissocié avant et après l'addition trouve son expression dans l'équation:

$$m_0(1 - \alpha_0) = m(1 - \alpha) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (I).$$

La justesse de ces considérations a été vérifiée e. a. par M. Noyes [1]) avec quelques électrolytes en solutions très faibles, ne contenant par litre qu'une très petite partie d'un équivalent en grammes. La détermination des degrés de dissociation α_0, α_1 et α offrit des difficultés particulières.

---

[1]) Zeitschr. f. Phys. Chem. VI.

Digitized by Google

Le premier — le degré de dissociation du sel primitif dissout dans l'eau pure — peut être trouvé, si l'on dispose de la connaissance de la constante de dissociation, ou si l'on connaît la conductibilité électrique du sel en diverses dilutions. Pour α et α_1 on ne peut atteindre son but que par un procédé d'approximation embarrassant, à l'aide de la constante de dissociation.

M. Noyes compara les valeurs de m trouvées par l'expérience à celles qu'on déduit de l'équation II

$$m = -\frac{\alpha_1 x}{2\alpha} + \sqrt{m_0^2 \frac{\alpha^2_0}{\alpha^2} + \frac{x^2 \alpha_1^2}{4\alpha^2}}$$

après qu'il eut réussi à trouver des valeurs pour α_0, α_1 et α. Les différences ne paraissaient pas plus grandes que ne le permettent les fautes d'observation.

Donc en général m, la solubilité du sel après l'addition de l'électrolyte, ne peut être trouvé par le calcul que quand on dispose de la connaissance des valeurs de α_0, α_1 et α, ce qui d'ordinaire ne sera pas le cas.

Dans le cas spécial cependant où la constante de dissociation de l'électrolyte ajouté est égale à celle du sel dissout, la chose est plus simple. Dans ce cas $\alpha = \alpha_1$; l'on a donc un inconnu de moins. Ceci résulte immédiatement de l'équation connue pour l'équilibre dans la dissociation électrolytique.

Soient k_1 et k les constantes de dissociation respectives de l'électrolyte ajouté et du sel dissous, nous aurons:

$$k_1 x(1 - \alpha_1) = x\alpha_1(m\alpha + x\alpha_1)$$
$$k m(1 - \alpha) = m\alpha(m\alpha + x\alpha_1)$$

Lorsque $k_1 = k$ on obtient $\alpha_1 = \alpha$. Le degré de dissociation du sel dans la solution de l'électrolyte ajouté est donc égal à celui de l'électrolyte ajouté dans la solution du sel.

Si l'on veut connaître la concentration y d'une solution de

Digitized by Google

l'électrolyte ajouté seul dans l'eau pure dans laquelle il aura le même degré de dissociation, on peut encore trouver la réponse à l'aide des équations de l'équilibre pour la dissociation. Nous aurons alors:

$$k\,x(1-\alpha_1) = x\,\alpha_1(m\,\alpha + x\,\alpha_1) \text{ et } k\,y(1-\alpha_1) = y^2\alpha_1{}^2$$

d'où l'on déduit pour y l'expression:

$$y = x + m\frac{\alpha}{\alpha_1}$$

Si maintenant $\alpha = \alpha_1$ on a $y = x + m$; en d'autres termes, la concentration cherchée dans l'eau est alors égale à la somme des concentrations de l'électrolyte ajouté et du sel après l'addition dans la solution commune. Pour trouver le degré de dissociation correspondant il faut chercher dans des tables cette concentration tant pour l'électrolyte ajouté que pour le sel après l'addition.

Si dans l'équation (II) on met $\alpha = \alpha_1$ on trouve:

$$m = -\frac{x}{2} + \sqrt{m_0{}^2\frac{\alpha_0{}^2}{\alpha^2} + \frac{x^2}{4}}$$

On n'a plus qu'à chercher des valeurs pour α_0 et α pour pouvoir calculer m. Le but principal de M. Noyes cependant était de déterminer α, à l'aide de l'équation II, des valeurs que l'expérience fit connaître pour m_0 et m après élimination de α_0 au moyen de l'équation I. Nous ne suivons pas M. Noyes dans cette voie — la question inverse — et nous mentionnons seulement que les valeurs trouvées ainsi pour α ne correspondaient nullement avec celles que la connaissance de la conductibilité électrique avait fournies. Nous retournons à la question primitive — la constance du produit des concentrations des ions — la détermination expérimentale de m et la vérification par le calcul.

Nous faisons remarquer, que la différence des résultats des déterminations de α par voies différentes présente de

Digitized by Google

nouvelles difficultés pour la solution générale de la question.

Ainsi que je l'ai déjà dit, M. Noyes expérimenta seulement avec des solutions très faibles. Il ne parle des fortes que par rapport à la règle empirique de Rüdorff: que la solubilité de deux sels, ayant le même résidu acide ou métal, dans l'eau saturée en même temps des deux, est plus faible que celle des deux sels séparément dans l'eau pure, et que relativement le sel le plus soluble gagne, le sel le moins soluble perd en solubilité dans la solution commune. M. Noyes ne croit pas pouvoir faire plus que de recalculer les anciennes déterminations de solubilité, et de démontrer ainsi que les changements ont la même direction que pour les solutions faibles.

J'ai tâché d'examiner par l'expérience et le calcul, pour des solutions fortes, la diminution de la solubilité sous l'influence d'un électrolyte à ion égal, et de rechercher si la loi de la constance du produit des concentrations des ions garde sa valeur. La plupart des déterminations en solutions faibles se rapportent à des sels aux solutions desquelles on en a ajouté d'autres. J'ai ajouté des acides aux solutions de leurs sels. La diminution de la solubilité des sels par l'addition de leurs acides a été établie expérimentalement depuis longtemps. L'explication ne peut être donnée que maintenant par la doctrine de l'équilibre susdit dans la dissociation électrolytique en présence de la phase solide du sel dissous.

Je me suis borné en premier lieu au cas où n'entrent en jeu que des causes dites physiques, pour lesquelles les équations ci-dessus I et II ont de la valeur, et où se montre seulement une diminution de la solubilité par la substance ajoutée. Ici la production de sels doubles, sels complexes et composés correspondants est exclue, et la phase solide peut être considérée comme qualitativement invariable. Quand la production de tels composés a lieu, la règle est une augmentation et non pas une diminution de la solubilité

Digitized by Google

de la matière primitive par l'addition de l'autre à ion de même nom [1]).

En vue de ce qui a été dit, j'expérimentais d'abord avec le chlorure de sodium et j'ajoutais de l'acide chlorhydrique. On peut admettre, que la phase solide aux températures de l'expérience se composait toujours de chlorure de sodium que à l'état solide aucune combinaison de chlorure de sodium et d'acide chlorhydrique n'était présente, quoique pour plusieurs chlorures l'existence de ces combinaisons ait été démontrée [2]).

Le chlorure de sodium donne des solutions très concentrées d'environ 6 gramme-molécules par litre à la température ordinaire, et ne peut se dédoubler que binairement en ions de chlore et de sodium.

Dans des flacons à goulot étroit et à bouchon de verre j'ai saturé de l'eau, à laquelle j'avais ajouté des quantités différentes d'acide chlorhydrique, avec du chlorure de sodium. Pour cela j'ai fixé les flacons à un axe horizontal tournant à l'aide d'un moteur à air chaud dans une boîte remplie d'eau. Dans la boîte se trouvait un thermomètre divisé en dixièmes de degrés et un thermorégulateur électrique. L'opération a duré au moins de 6 à 7 heures, puis on laissa les flacons en repos pour donner au sel l'occasion de se déposer. Cinq c.c. de la solution limpide furent prélevés à l'aide d'une pipette, contrôlée par pesage, et versés dans un petit ballon taré, qu'on ferma et pesa de nouveau. Les solutions furent évaporées dans les ballons au bain-marie jusqu'à siccité, puis on chauffa ces ballons à la flamme nue et on les pesa de nouveau. C'est ainsi qu'on apprit le poids de l'eau, du sel

---

[1]) Sur le développement théorique des différents cas, qui pourraient se présenter lorsqu'on ajoute des sels à des solutions saturées d'autres sels à ion commun, voyez le mémoire du Dr. C. Hoitsema. Z. f. physikal. Chem. 24, p. 578.

[2]) On connaît entre autres les composés: $HgCl_2$, 2 HCl, 7 H_2O; $(HgCl_2)_3$, 4 HCl, 7H_2O etc. Cu Cl_2, HCl, 3 H_2O; $CuCl_2$, 2 HCl, 5 H_2O, $SnCl_2$, HCl, 3 H_2O etc.

Digitized by Google

et de l'acide chlorhydrique ensemble, puis celui du sel. Dans une deuxième série de ballons on versa de la même façon 5 ou 10 c.c. des solutions saturées limpides, et on y dosa l'acide chlorhydrique par titrage avec une lessive normale, en employant la phénolphtaléine comme indicateur.

Le calcul se fit, comme suit:

6.034	gr.	poids	de	H_2O + NaCl	+ HCl
1.488	„	„	„	NaCl	
4.546	„	„	„	H_2O	+ HCl
0.057	„	„	„		HCl
4.489	„	„	„	H_2O	

La solution contenait donc $\frac{148.9}{4.488} = 33.18$ pourcents de NaCl

„ „ „ „ $\frac{331.8}{58.5} = 5.67$ gram. moléc. de NaCl sur 1 litre d'eau.

„ „ „ „ $\frac{5.7}{4.488} = 1.27$ pourcents de HCl

„ „ „ „ $\frac{12.7}{36.5} = 0.35$ gram. moléc. de HCl sur 1 litre d'eau.

On peut vérifier les résultats de l'expérience par le calcul et c'est le point de vue le plus intéressant de ces recherches. Quoique jusqu'à présent on croyait que pour les solutions concentrées d'électrolytes dissociés à un degré très avancé, la loi de l'action des masses en rapport avec les équations de M. Nernst ne pouvait être appliquée ni vérifiée, il paraît que ce soit bien le cas lors qu'on fait les déterminations ainsi que je les ai faites avec certains chlorures et qu'on ajoute de l'acide chlorhydrique, et qu'on se sert de la juste manière des régularités qui se présentent alors. De cette façon un nouveau cycle de phénomènes est porté dans le domaine des lois susdites. Des recherches ultérieures devront faire connaître les substances aptes à ce traitement. Le chlorure

Digitized by Google

de sodium y appartient certainement et probablement le chlorure de barium. Il est douteux que les régularités que j'ai en vue, et sur lesquelles je vais fixer l'attention, se montreront pour toutes les proportions arbitraires des quantités du chlorure et de l'acide chlorhydrique dans la solution commune. Même à priori je ne le croirais pas vraisemblable, lorsque les quantités ajoutées d'acide chlorhydrique sont très grandes. Par des expériences provisoires cependant je me suis convaincu qu'entre les limites des quantités, employées dans mes expériences, les régularités que j'ai en vue et qui sont indispensables pour la vérification continuent à se présenter. Nous avons vu que pour l'égalité des constantes de dissociation du sel dissous et de l'électrolyte ajouté il faut prendre les degrés de dissociation α et α_1 égaux. Par notre choix de chlorure de sodium et d'acide chlorhydrique on a deux substances dont les constantes de dissociation diffèrent si peu entr'elles, que pratiquement on peut les prendre égales. Pourtant cela ne suffirait pas pour le calcul, puisqu'on n'a pas de tables dans lesquelles on peut trouver le degré de dissociation de solutions aussi concentrées, et que la méthode de la conductibilité électrique ne peut donner de résultats dans ce cas [1]). Cependant il y a une régularité, qui peut nous aider. D'une série de déterminations provisoires il me parut, ainsi que je l'ai déjà dit, que la somme de la concentration du chlorure de sodium après l'addition de l'acide chlorhydrique, et de celle de l'acide chlorhydrique pour toute une série de proportions du chlorure de sodium et de l'acide dans les solutions communes, reste assez exactement constante, et est égale à celle du sel primitif dans l'eau pure. Pour les déterminations définitives j'ai employé de telles proportions de sel et d'acide.

Or comme nous l'avons vu la concentration dans l'eau pure de chlorure de sodium et d'acide chlorhydrique, du même degré de dissociation que celle du sel et de l'acide

---

[1]) Comparez pour cela le mémoire de M. Jahn. Z. f. physik. Chem. 33.

Digitized by Google

dans la solution commune, est égale à la somme des concentrations m et x; et $m + x$ est égal à m_0 la solubilité du chlorure de sodium dans l'eau pure. A concentration égale et dans des circonstances égales le degré de dissociation de solutions du sel et de l'acide est pratiquement égal [1]). Par conséquent on peut, dans le cas spécial de l'acide chlorhydrique ajouté à une solution saturée de chlorure de sodium, prendre égaux α_0 et α_1, le degré de dissociation de la solution saturée de chlorure de sodium dans l'eau pure et celui de la solution correspondante, après l'addition de l'acide chlorhydrique. La valeur de m déduite de l'équation II prend alors la forme suivante

$$m = -\frac{x}{2} + \sqrt{m_0^2 + \frac{x^2}{4}}$$

et nous sommes tout à fait indépendants des valeurs de α_0, α et α_1. Les valeurs de m désignées dans les tables comme calculées ont été obtenues au moyen de cette formule.

Toutes les concentrations dans la table se rapportent à des gramme-molécules de la substance par litre, c'est à dire les quantités de chlorure de sodium et d'acide chlorhydrique qui, chacune pour soi dans la solution commune, sont dissoutes dans un litre d'eau (et non les quantités de ces sub-

---

[1]) M. Noyes trouva les valeurs suivantes pour le degré de dissociation de l'acide chlorhydrique et du chlorure de potassium:

	0.0337	0.0557	0.1037	0.2020
$100\,\alpha_1$ pour HCl	88.2	84.7	77.7	73.5
$100\,\alpha_1$ pour KCl	87.8	83.1	74.3	65.0

Puis il dit de ses résultats: „Es ergab sich, dass die drei Chloride der alkalischen Metalle, Kalium, Natrium und Ammonium gleich dissociirt sind, indem ihre Dissociation von 65 Proc. bei 0.2 bis zu 89 Proc. bei 0.03 normal zunimmt. Chlorwasserstoffsäure war nicht sehr von diesem verschieden. Sie war jedoch etwas mehr dissociirt, indem die Werte von 73 Proc. bis 89 Proc. zwischen den benannten Koncentrationen variirten."

Digitized by Google

stances qui se trouvent dans un litre ou en 1000 gr. de la solution saturée).

Il paraît, à propos d'un récent examen de M. Jahn [1]), que la parfaite exactitude des valeurs calculées de la façon susdite est encore sujette à reflexions.

Le point de départ du calcul est l'équation pour l'équilibre entre les ions et le reste non dédoublé. Or M. Jahn a démontré que la constante de dissociation dans cette équation ne mérite pas son nom, puisqu'elle est une fonction de la concentration des ions et que par conséquent l'équation:

$$\frac{(\text{Concentration des ions})^n}{\text{Concentrat. des mol. non dédoublées}} = \text{constante}$$

n'a pas une valeur générale. Selon M. Jahn elle n'a de valeur que pour les solutions extrêmement faibles, et elle n'est pas même approximativement exacte pour des solutions concentrées. Le rapport $\frac{\mu}{\mu\infty}$ entre la conductibilité électrique à concentration déterminée et celle à concentration infiniment grande ne peut être employé pour mesurer le degré de dissociation de l'électrolyte.

Il faut chercher l'influence troublante dans les charges électrostatiques énormes des ions. M. Jahn trouva qu'en général la mobilité des ions augmentait avec leur concentration, de sorte que la constante de dissociation de l'équation de l'équilibre diminuait avec cette concentration. Il démontra que c'était le cas entre autres pour le chlorure de sodium et l'acide chlorhydrique.

Les circonstances particulières, qui se présentent avec le chlorure de sodium et l'acide chlorhydrique, sur lesquelles repose le caractère spécial de cette recherche, fournissent encore l'issue.

La solution saturée du chlorure de sodium dans l'eau et

---

[1]) Z. f. physikal. Ch. **33**, p. 545 (1900) Ueber den Dissociationsgrad und das Dissociationsgleichgewicht stark dissociirter Electrolyte.

Digitized by Google

celle du chlorure de sodium et de l'acide chlorhydrique dans la solution commune sont, eu égard à la dissociation, de concentration égale $m_0 = m + x$. Des phénomènes, résultant des différences de concentration, n'entrent point en ligne de compte; en d'autres termes les résultats des recherches de M. Jahn ne sont pas un obstacle pour continuer à admettre, que des solutions de chlorures des métaux alcalins et de l'acide chlorhydrique possèdent à concentration égale le même degré de dissociation et la même constante de dissociation [1]), et cela suffit pour reconnaître comme exacte l'équation:

$$m = -\frac{x}{2} + \sqrt{m_0^2 + \frac{x^2}{4}}$$

même après les recherches de M. Jahn.

Les expériences avec le chlorure de sodium et l'acide chlorhydrique ont été faites d'abord à des températures de 10° et 10°.5. Ensuite les déterminations ont été faites dans un plus grand intervalle de température, pour rechercher si l'on pouvait observer une influence de la température dans certaine direction, ou bien si la température n'exerçait aucune influence. Je ne publie à présent que les premières déterminations; plus tard je ferai suivre celles à température plus élevée.

---

[1]) Ceci s'accorde avec les résultats des déterminations de M. Noyes. Voyez la note p. 191.

Digitized by Google

Les tables n'exigent aucune explication ultérieure.

Equilibre NaCl, HCl et H_2O.

Quantité de HCl ajoutée en gr. mol. p. litre.	Solubilité trouvée de NaCl après addition de HCl en gr. mol. p. litre.	Solubilité calculée de NaCl après addition de HCl en gr. mol. p. litre.	Différences entre les quantités de NaCl trouvées et calculées.	Température.	Valeur de x + m
0	6.114	6.114	0	10°	6.114
0.27	5.770	5.980	—0.210	„	6.040
0.35	5.672	5.941	—0.269	„	6.022
0.43	5.590	5.902	—0.312	„	6.020
0.57	5.430	5.837	—0.407	„	6.000
0	6.116	6.116	0	10°5	6.116
0.715	5.280	5.768	—0.488	„	5.995
2.6	3.420	4.953	—1.533	„	6.020
2.8	3.180	4.874	—1.694	„	5.980
3.31	2.740	4.681	—1.941	„	6.050

Digitized by Google

Les différences entre la solubilité calculée et trouvée du chlorure de sodium dans l'eau après l'addition d'acide chlorhydrique sont donc assez considérables. Elles sont toutes dans la même direction. La valeur calculée est toujours plus grande que celle trouvée. La différence augmente, et même assez proportionnellement, avec la quantité de l'acide chlorhydrique. Les fautes d'observation sont exclues; il y a donc une influence dépendante de la quantité d'acide chlorhydrique. D'abord je n'avais aucune idée sur la nature de cette influence, mais la lecture du livre récemment paru de M. Nernst „Theoretische Chemie" m'éclaira. M. Nernst écrit sur notre sujet „Bei grösseren Koncentrationen, mit welchen eine weitgehende Aenderung der ganzen Natur (und demgemäss auch des Lösungsvermögens) der Flüssigkeit verknüpft ist, können dann die unten abgeleiteten Gesetze beträchtliche Modificationen erfahren, die jedoch selten so weit gehen dürfen, dass jene nicht wenigstens zur ersten Orientirung dienen könnten. Die besonderen, specifischen Einflüsse, welche hier hinzutreten, und die einfachen Gesetzmässigkeiten der verdünnten Lösungen verwischen, sind vom höchsten Interesse und verdienen ein eingehendes Studium; doch erst in neuerer Zeit sind die ersten diesbezüglichen zielbewussten Schritte gemacht worden. Nach neueren Untersuchungen wird die lösende Wirkung des Wassers besonders ausgesprochen durch Zusatz von Electrolyten verringert; es dürfte dies nach aller Wahrscheinlichkeit damit zuzammenhängen, dass die Dichte des Wassers erheblich durch Gegenwart freier Ionen in Wasser beeinflusst wird" [1]).

Autre part M. Nernst — en parlant du changement que la densité des solutions salines subit par les ions des sels, se trouvant dans la solution et dissociés électrolytiquement à un degré très avancé — dit qu'on peut expliquer le plus aisément les faits observés jusqu'ici dans ce domaine de la manière

[1]) Nernst. Theoretische Chemie. 3e Aufl. 1900. p. 445.

Digitized by Google

suivante „dass das Lösungsmittel Wasser in Folge der Gegenwart freier Ionen eine starke Kontraction erfährt" [1]. M. Nernst croit pouvoir déduire cette contraction des charges électriques. Chaque liquide doit diminuer en volume lorsque la constante diélectrique augmente par pression. C'est pourquoi il faut expliquer la susdite contraction de l'eau par les électrolytes dissous comme causée par le champ électrostatique des ions. Sans doute il faudra chercher la cause de l'écart remarquable que présente notre table dans des considérations de ce genre. A ce point de vue il faut s'attendre à ce que les différences entre les quantités de chlorure de sodium trouvées et calculées soient à peu près proportionnelles à la quantité ajoutée d'acide chlorhydrique. La somme des nombres des ions de sodium et de chlore ne subit pas de changement appréciable par l'addition de l'acide chlorhydrique. L'augmentation du nombre des ions dans la solution découle presque exclusivement de l'apparition des ions d'hydrogène, et leur nombre est à peu près proportionnel au nombre des molécules d'acide chlorhydrique ajouté. Si l'acide chlorhydrique était totalement dissocié, la proportionalité serait peut-être parfaite entre certains limites.

Nous trouvons à cet égard:

$$\frac{0.35}{0.27} = 1.29 \quad \frac{0.269}{0.210} = 1.28 \qquad \frac{2.8}{2.6} = 1.08 \quad \frac{1.694}{1.533} = 1.10.$$

$$\frac{0.43}{0.27} = 1.59 \quad \frac{0.312}{0.210} = 1.50 \qquad \frac{3.31}{2.80} = 1.18 \quad \frac{1.941}{1.694} = 1.15.$$

$$\frac{0.57}{0.27} = 2.11 \quad \frac{0.407}{0.210} = 1.94$$

$$\frac{2.6}{0.715} = 3.63 \quad \frac{1.533}{0.488} = 3.14$$

Les déterminations de solubilité du chlorure de sodium dans l'eau après addition de quantités déterminées d'acide chlorhydrique furent répétées à environ 27° et 41°. Provisoire-

[1]) Nernst. Theoretische Chemie. 3e Aufl. 1900. p. 369.

Digitized by Google

ment je communique que les écarts entre les résultats du calcul et de l'expérience restent et sont dans la même direction. J'ai fait aussi des déterminations de solubilité pour le chlorure de barium dans l'eau après l'addition d'acide chlorhydrique, et pour le nitrate de barium après l'addition d'acide nitrique. Ici les difficultés sont plus grandes, entre autres parce que ces électrolytes peuvent se dédoubler soit binairement soit ternairement. Dans le premier cas le chlorure et le nitrate de barium donneraient les ions $\overset{+}{Ba}Cl$ et $\overset{-}{Cl}$ et $Ba\overset{+}{Az}O_3$ et $\overset{-}{Az}O_3$, tous à charge électrique simple; dans le second on obtiendrait les ions $\overset{++}{Ba}$, $\overset{-}{Cl}$ et $\overset{-}{Cl}$ ou $\overset{+}{Ba}$, $\overset{-}{Az}O_3$ et $\overset{-}{Az}O_3$ où les atomes de barium ont une charge électrique double. Provisoirement les résultats de mes expériences montrent, qu'en solutions concentrées tant le chlorure que le nitrate de barium se comportent principalement comme des électrolytes binaires.

Enfin je mentionne une détermination de solubilité de l'acétate de sodium après l'addition d'acide acétique. Cet acide n'étant presque pas dédoublé électrolytiquement par l'eau ne saurait avoir aucune influence sur la solubilité du sel dans l'eau. Les résultats des déterminations sont en un parfait accord avec cette manière de voir.

A 10°.5 on trouva pour la solubilité de l'acétate de sodium dans l'eau, après l'addition d'acide acétique en quantités de 0 de 0.085 et 0.12 gr. mol., 41.11, 41.03 et 41.04 pourcents, ou 5, 5 et 5 gr. mol. p. litre.

J'ai aussi commencé un travail ayant pour but de rechercher comment des sels dissous dans des dissolvants organiques — surtout l'alcool méthylique — sont influencés par la présence simultanée dans la solution de substances avec le même ion, et si la loi de la constance du produit des concentrations des ions garde sa valeur dans ce cas.

Deventer, Mars 1901.

Digitized by Google

Démonstration de l'action de sels normaux sur des solutions qui contiennent des ions hydroxyle,

PAR *M.* G. DOYER VAN CLEEFF.

On doit à M. KUESTER l'observation, que des solutions de méthylorange, colorées en rouge par l'acide acétique, changent de couleur lorsqu'on ajoute de l'acétate de sodium [1]; on explique cette expérience, de même que l'influence du chlorure d'ammonium sur des solutions de phénolphtaléine, teintes en rouge par l'ammoniaque [2], par la diminution du nombre des ions, qui donnent lieu à la coloration de l'indicateur. Dans le premier cas le nombre des ions $H^{\cdot}$ de l'acide acétique relativement peu dissocié doit diminuer, le nombre des ions $C_2H_3O_2'$ augmentant par l'addition de l'acétate, tandis que, pour une concentration et une température données, la condition pour l'équilibre d'un acide acétique dilué est:

$$C_2H_3O_2' \times H^{\cdot} = k \times C_2H_4O_2.$$

Dans le second cas les ions OH' du AzH_4OH dissocié diminuent en nombre en ajoutant du chlorure d'ammonium, car pour la solution de cette base on a de nouveau, dans des conditions déterminées,

$$AzH_4^{\cdot} \times OH' = k \times AzH_4OH.$$

[1]) Zeitschrift fuer Elektrochemie IV, 110.

[2]) Chemical News LXXXII, 213. JULIUS STIEGLITZ.

Digitized by Google

Ces expériences se basent donc sur l'addition à une solution d'acide acétique et d'hydrate d'ammonium d'un sel, dont l'un des ions se trouve déjà dans le liquide.

Il est facile de démontrer par de pareilles expériences l'influence qu'ont l'un sur l'autre les électrolytes, dont le degré de dissociation électrolytique est très différent à une même température et pour la même concentration de la solution. Dans des solutions qui contiennent sur 10 litres 1 molécule-gramme d'hydrate d'ammonium ou d'hydrate de potassium, la concentration des ions hydroxyle est de 0.016 à 1 [1]; il doit donc être facile de démontrer l'influence des sels d'ammonium sur des lessives de potasse, et inversement celle des sels de potassium sur des solutions d'hydrate d'ammonium. Comme les solutions d'autres bases énergiques contiennent de même un grand nombre d'ions hydroxyle, elles pourront être employées au lieu de lessives de potasse.

Citons quelques cas d'une pareille action sur des solutions contenant des ions hydroxyle.

A. *Action des sels d'ammonium.*

1. Des solutions des hydrates de sodium, de potassium, de calcium et de barium, colorées en rouge par de la phénolphtaléine, sont décolorées en ajoutant des sels d'ammonium.

2. La phénolphtaléine colore en rouge clair les solutions de sels, décomposés par hydrolyse; ces solutions sont décolorées de même par des sels d'ammonium. Ceci est le cas pour des solutions de borax, de carbonate de sodium, de phosphate de sodium et avec des lessives de silicate de sodium.

Quand un pareil sel en dissolution est décomposé par hydrolyse, la solution contient des ions OH'; par exemple:

$$2\,Na' + 2\,OH' + H_2SiO_3.$$

[1]) W. Ostwald. Grundlinien der anorganischen Chemie, 512.

Digitized by Google

Ces ions OH′ se combinent avec une partie des ions H· provenant de la phénolphtaléine; la décomposition de celle-ci continue avec formation d'un plus grand nombre d'ions colorés. Quand maintenant on ajoute à la solution un sel d'ammonium, le nombre des ions OH′ diminue, ceux-ci se combinant avec les ions AzH_4· du sel d'ammonium avec formation d'hydrate d'ammonium peu dissocié. Les ions colorés, qui avec les ions H· sont les produits de décomposition de la phénolphtaléine, diminuent, par suite, en nombre et la couleur rouge du liquide décroît ou disparaît.

3. On peut citer ici aussi la transformation, par des sels d'ammonium, des solutions vertes de manganate de potassium en solutions rouges de permanganate de potassium [1]). Suivant Retgers, qui a trouvé cette réaction (elle a lieu aussi en ajoutant des acides), la non-existence du manganate d'ammonium en est la cause; quelques expériences nommées sous 2 (comme p. e. la décomposition de borates et de silicates) sont attribuées de même à l'instabilité des sels d'ammonium, qui se décomposeraient en acides et en ammoniaque.

Pour la décomposition des manganates par de l'eau on peut donner l'équation:

$$3\,MnO_4'' + 4\,H^{\cdot} + 4\,OH' = 2\,MnO_4' + MnO_2 + 4\,OH' + 2\,H_2O.$$

En ajoutant un acide dilué les ions H· se combinent avec une partie des ions OH′ présents et forment de l'eau; la décomposition du manganate peut alors aller plus loin. On peut attribuer aussi à la diminution de la quantité des ions OH′ le fait que les sels d'ammonium peuvent agir comme les acides; les ions OH′ se combinent avec les ions AzH_4· des sels ajoutés et donnent de l'hydrate d'ammonium, qui est peu dissocié et donne lieu à la formation d'ammoniaque.

---

[1]) Ce Recueil X, 1.

Digitized by Google

4. L'action de sels d'ammonium sur des solutions de chromate de potassium correspond à l'exemple cité en dernier lieu. La couleur des solutions, qui contiennent sur 100 cM³. $\frac{1}{10}$ molécule-gramme de K_2CrO_4 et $\frac{1}{10}$ molécule-gramme de $(AzH_4)_2SO_4$ ou $\frac{1}{5}$ molécule-gramme de AzH_4Cl, devient jaune rouge et de l'ammoniaque devient libre. Ici aussi l'action correspond à celle des acides qui font disparaître des ions CrO_4'' et font naître des ions Cr_2O_7''.

$$2\,CrO_4'' + 2\,H^{\cdot} + 2\,OH' = Cr_2O_7'' + 2\,OH' + H_2O.$$

Une solution de chromate de potassium est faiblement alcaline. On peut facilement démontrer qu'on accélère la transformation en chauffant. Des solutions de chromate de potassium seul et d'un mélange de ce chromate et d'un sel d'ammonium sont chauffées dans des éprouvettes au bain-marie pendant le même temps. La solution jaune du chromate potassique devient jaune rouge en chauffant, pour reprendre sa couleur primitive par le refroidissement; la couleur de la solution du mélange change davantage par le chauffage, pour devenir plus claire par le refroidissement.

Le changement de couleur, tant par les acides que par les sels d'ammonium, de solutions de chromates s'explique en admettant, que la formation des ions Cr_2O_7'' aux dépens des ions CrO_4'' est favorisée par la diminution des ions OH'. Le changement de couleur des solutions de bichromate par les acides ne peut cependant pas être attribué à une cause pareille. Car une solution de bichromate n'est pas alcaline, n'est pas colorée en rouge plus foncé par les sels d'ammonium et ne donne pas avec ceux-ci de dégagement d'ammoniaque.

5. Les réactions connues des sels d'ammonium sur les solutions des sels de magnésium, de manganèse, etc., sont interprétées de la même manière; ils empêchent la formation des hydroxydes. L'hydrate de magnésium par exemple est un peu soluble dans l'eau; pour cette solution on a la condition d'équilibre

$$Mg^{\cdot\cdot} \times 2\,OH' = kMg(OH)_2.$$

Digitized by Google

Maintenant si le nombre des ions OH′ diminue par l'addition des sels d'ammonium, le nombre des ions Mg·· doit augmenter; ceci a lieu aux dépens de l'hydroxyde de magnésium, qui disparaît enfin totalement.

6. On sait de même depuis longtemps, que les sels d'ammonium précipitent l'hydroxyde d'aluminium des solutions des aluminates.

7. L'action des sels d'ammonium sur les sels d'acides faibles, dont la solution est décomposée par hydrolyse (voir sous 2), rend à priori probable, que les sels prétendus insolubles de pareils acides se dissoudront davantage dans des solutions de sels d'ammonium que dans l'eau. J'ai fait quelques expériences avec le borate de manganèse, avec la magnésie et avec la céruse.

J'introduisis dans un flacon 2 gr. de borate de manganèse et 100 cM³. d'eau et dans un autre 2 gr. du même sel et 100 cM³. d'une solution aqueuse, contenant 5 gr. de chlorure d'ammonium. Les flacons furent déposés l'un à côté de l'autre et furent agités à plusieurs reprises pendant des temps également longs. Lorsque après 2 fois 24 heures un examen qualitatif (on chauffa avec du peroxyde de plomb et de l'acide azotique) n'avait pas eu de résultat décisif, on filtra 70 cM³. de la liqueur de chaque flacon, et l'on précipita dans les liquides le manganèse à l'état de phosphate ammoniaco-manganeux. Par calcination les précipités furent transformés en pyrophosphates manganeux. Le pyrophosphate obtenu du précipité du premier flacon pesait 0.089 gr., et celui du second 0.427 gr.

J'agis de la même manière avec la magnésie; j'introduisis dans le premier flacon 2 gr. de matière avec 100 cM³. d'eau, et dans le second de même 2 gr. de matière mais avec 100 cM³. d'une solution aqueuse de 5 gr. de sulfate d'ammonium. Les flacons furent abandonnés pendant 5 jours; après filtration j'obtins dans la solution du sel d'ammonium un précipité beaucoup plus abondant de phosphate ammoniaco-magnésien que dans l'autre liquide.

Digitized by Google

Je versai dans l'un de deux flacons sur 2 gr. de céruse 100 cM³. d'eau et dans l'autre sur 2 gr. du même sel 100 cM³. d'une solution de 5 gr. d'azotate d'ammonium. Après avoir fait séjourner pendant des temps également longs des quantités égales des liquides, elles furent filtrées; le premier filtratum ne se colora pas avec de l'hydrogène sulfuré, tandis que le second (contenant le sel d'ammonium) devint jaune brun avec ce réactif.

J'ai exécuté encore une expérience avec des quantités également grandes de céruse, d'eau et d'azotate d'ammonium. Les flacons furent suspendus l'un à côté de l'autre dans un bain-marie de 90°; celui-ci fut chauffé pendant 13 à 14 heures. L'hydrogène sulfuré ne colora pas le liquide du flacon, dans lequel la céruse avait été en contact avec l'eau, mais bien au contraire la liqueur de l'autre flacon. La coloration était plus forte dans ce cas que dans une expérience, où la céruse avait été abandonnée sans chauffer avec la solution de nitrate d'ammonium.

8. Le chlorure d'ammonium colore en violet une solution bleue de tournesol. On a attribué ce phénomène à une décomposition hydrolytique minime du sel [1]); il me semble plus probable, que l'hydrolyse du sel de potassium, qui se trouve dans la solution bleue de tournesol, soit activée par les ions $AzH_4^{\cdot}$ du chlorure d'ammonium, ce qui donne naissance à une plus grande quantité d'acide azolithmique [2]) non dissocié électrolytiquement.

---

[1]) Voir e. a. Ostwald. Grundlinien der anorganischen Chemie, 513.

[2]) Voici encore une expérience, dans laquelle les sels d'ammonium agissent comme des acides; son interprétation n'est cependant pas si simple. On ajoute à une solution de phénolphtaléine autant de soude caustique concentrée, jusqu'à ce que le liquide devient presque ou totalement incolore. Il rougit par l'addition d'acides, de sels d'ammonium ou d'eau. Quand la quantité du sel d'ammonium, qu'on ajoute, est plus grande que celle qui est nécessaire pour produire la coloration rouge, celle-ci disparaît de nouveau.

Digitized by Google

B. *Action des chlorures de potassium et de sodium.*

1. Des solutions d'hydrate d'ammonium, colorées en rouge clair par la phénolphtaléine, deviennent rouge foncé par l'addition de chlorure de potassium ou de chlorure de sodium.

2. Par la phénolphtaléine des lessives de soude diluées se colorent en rouge clair; cette coloration devient plus faible en ajoutant du chlorure de potassium ou du chlorure de sodium.

3. Une solution d'un mélange de manganate de potassium et de potasse caustique fut préparée en fondant à l'air du peroxyde de manganèse avec de la potasse caustique, et en traitant la masse refroidie avec de l'eau

Cette liqueur fut divisée en trois parties égales; à la première j'ajoutai de l'eau jusqu'à ce que le volume fût égal à 100 cM^3., et aux deux autres des quantités équivalentes de chlorure de potassium resp. de chlorure de sodium et puis de l'eau, jusqu'à ce que le volume fût aussi égal à 100 cM^3. Après une quinzaine de jours la solution contenant le chlorure de potassium était colorée nettement en rouge, tandis que les deux autres étaient encore bleu violet. L'addition des ions de potassium sous la forme de chlorure de potassium a eu évidemment pour résultat la diminution des ions OH', et a accéléré par conséquent la transformation des ions du manganate.

4. Trois éprouvettes furent remplies partiellement d'une lessive de silicate de potassium ou de sodium. Tandis que rien ne fut ajouté au premier tube, le deuxième et le troisième, qui contenaient le même volume de liquide, furent additionnés de quantités équivalentes de chlorure de sodium et de chlorure de potassium. La solution aqueuse resta limpide; les autres commencèrent à opaliser lentement et se troublèrent plus tard; le chlorure de sodium agissait un peu plus rapidement que le sel de potassium.

Digitized by Google

C. *Action du chlorhydrate d'hydroxylamine.*

L'hydrate d'hydroxylammonium, de même que l'hydrate d'ammonium, est très peu dissocié en ions. Le chlorhydrate d'hydroxylamine décolore par conséquent les solutions, colorées en rouge clair par la phénolphtaléine, de carbonate de sodium et des hydrates de potassium, d'ammonium, de barium et de calcium.

Digitized by Google

Etudes sur la formation simultanée des produits de substitution isomères du benzène,

PAR *M.* A. F. HOLLEMAN.

Cinquième mémoire [1]. *Nitration des acides chloro- et bromobenzoïques ortho et méta.*

En commun avec *M.* B. R. DE BRUYN.

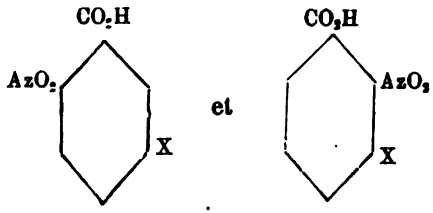
On sait depuis longtemps que la place que va occuper un nouveau substituant, introduit dans un dérivé benzénique monosubstitué, dépend tant de la nature du substituant déjà présent, que de celle du groupe ou de l'atome qu'on veut introduire. Dans les mémoires précédents j'ai déterminé, pour quelques corps monosubstitués, dans quelle relation se forment leurs dérivés nitrés ortho, méta et para. Cependant dans le troisième mémoire j'ai déjà étudié l'introduction du groupe nitro dans un corps disubstitué, savoir l'acide méta-chlorobenzoïque. J'ai démontré que l'influence dirigeante qu'exercent le chlore et le carboxyle sur le groupe nitro, quand ils se trouvent seuls dans le noyau, est profondément modifiée par leur présence simultanée. Pour pénétrer plus loin dans les circonstances qui déterminent cette influence dirigeante de deux groupes à la fois, il était nécessaire de

---

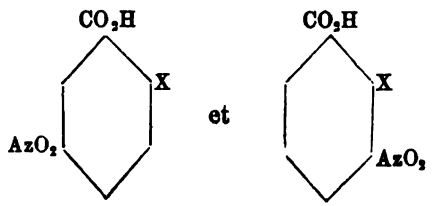
[1]) Pour les mémoires antérieurs, voyez Ce Rec. 18, 267; 19, 79, 188 et 364.

Digitized by Google

l'étudier encore pour d'autres corps disubstitués. Les acides chloro- et bromobenzoïques me semblaient des sujets aptes à une étude de ce genre. Pour ces acides de la série méta on sait par les recherches de Hübner, qu'il se forme deux isomères en introduisant le groupe nitro:



Quant aux acides de la série ortho, j'ai trouvé qu'ils donnent aussi deux isomères par leur nitration (voyez ce mémoire p. 208 et 211).



Je décris d'abord les méthodes de préparation et de purification de ces acides; en second lieu la détermination de la quantité des isomères qui se forment simultanément; en troisième lieu les conclusions qu'on peut tirer des chiffres trouvés; enfin je veux élucider une conclusion plus générale sur la substitution dans le noyau benzénique, qui ressort de ces recherches.

I. *Préparation et purification des acides.*

a. Nitration de l'acide orthochlorobenzoïque.

L'acide o-chlorobenzoïque nécessaire fut d'abord préparé par moi [1]) en partant de l'acide anthranilique. Plus tard je

[1]) Avec la collaboration de M. Lehmkuhl.

Digitized by Google

me suis aperçu, que la maison Kalle de Biebrich fabrique l'acide à un état de pureté parfaite et fort bien cristallisé en longues aiguilles tout-à-fait blanches d'un point de fusion net à 140°. Je me suis donc dès lors servi de ce produit.

100 gr. de l'acide o-chlorobenzoïque furent introduits par petites portions dans 400 gr. d'acide nitrique d'un poids spéc. de 1.52. La dissolution se fait à peu près momentanément avec élévation de température; on avait soin que celle-ci ne monta pas trop. La solution nitrique portée dans l'eau en sépara les acides nitrés.

Par une recherche de M. Montagne [1]) on sait qu'il se forme deux isomères mononitrés; cependant ce savant ne réussit pas à les séparer. Voici comment on peut atteindre ce but. Après avoir éloigné par des lavages à l'eau froide l'acide nitrique adhérent, le produit nitré est transformé en son sel de potasse. En concentrant sa solution et en la refroidissant, il se sépare de longues aiguilles du sel de potasse du produit principal de la nitration; on continue la concentration de la liqueur-mère, suivie d'un refroidissement, ce qui donne toujours ces mêmes aiguilles. Ce n'est que dans les dernières liqueurs-mères que cristallise un sel de potasse, à l'aspect de choux-fleur. On dissout cette masse dans de l'eau et on précipite l'acide avec de l'acide chlorhydrique dilué. Cet acide est le produit mononitré accessoire. On atteint sa purification complète par des cristallisations répétées dans de l'alcool dilué. Sous le microscope on peut très bien reconnaître s'il s'y trouve encore de l'acide mononitré principal. On voit alors parmi les cristaux ramifiés et peu luisants de l'acide accessoire les longs prismes, tout-à-fait rectilignes et brillants de l'acide principal.

Quant au produit principal, on l'obtient à l'état pur en décomposant son sel de potasse. Celui-ci est recristallisé deux fois dans de l'eau; ensuite on en sépare l'acide par l'acide

---

[1]) Ce Rec. 19, 54.

Digitized by Google

chlorhydrique dilué, en l'ajoutant à une solution chaude et assez diluée du sel nommé. On l'obtient alors en petits cristaux d'un pt. de f. de 164°.

L'acide accessoire a un pt. de f. de 185°. Il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'alcool; à 25° 1 gr. de l'acide se dissout complètement dans 8 cM³. d'un alcool d'environ 70%.

Analyses:

I. 0.3941 gr. exigèrent pour la neutralisation 40.65 cM³. d'une eau de baryte $^1/_{20.8}$ normale où 1.955 cM³. d'eau de baryte normale; calculé 1.955 cM³.

II. 0.2665 gr. donnèrent 16.2 cM³. d'azote, temp. 9°, press. bar. 767 mM.

Trouvé: Az 7.4. Calc. Az 7.0.

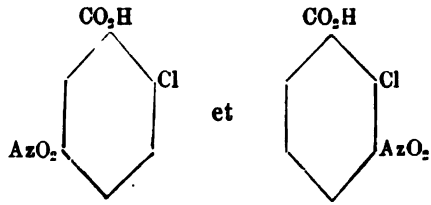
La structure de cet acide est $C_6H_3 . CO_2H . Cl . AzO_2$ (1:2:3). Pour le prouver j'ai chauffé l'acide en tube scellé de 140°—160° pendant 8 heures avec un excès d'une solution alcoolique d'ammoniaque. En ouvrant le tube je ne constatais pas de pression; le contenu avait pris une couleur jaune intense. En l'évaporant à sec sur un bain-marie et en reprenant le résidu par de l'eau, il se dissolvait facilement. En ajoutant ensuite de l'acide chlorhydrique dilué on voyait se séparer une masse jaune floconneuse, qui put être cristallisée dans l'alcool dilué et se présentait alors sous forme de belles aiguilles jaune-rouge, luisantes. Cette matière est l'acide nitro-amidobenzoïque $C_6H_3.\underset{1}{CO_2H} . \underset{2}{AzH_2} . \underset{3}{AzO_2}$, décrit par Hübner, A. 195, 37. En effet, son pt. de f. fut trouvé à 204°, et celui de son éther éthylique (préparé au moyen du sel d'argent) à 105° (Hübner mentionne 104°). Il se dissolvait difficilement dans l'eau, le benzène et le chloroforme. Voici le dosage de l'azote:

0.1047 gr. de matière donnèrent 13.55 cM³. d'azote à 11°.8, press. bar. 756 mM.

Trouvé: Az 15.3. Calculé: Az 15.4.

En nitrant l'acide orthochlorobenzoïque il se forme donc

Digitized by Google



produit principal Pt. de f. 164°. produit accessoire Pt. de f. 185°.

b. Préparation de l'acide orthobromobenzoïque.

Le procédé de M. Graebe (A. 276, 56) me donnant des rendements peu satisfaisants, j'ai opéré ainsi: 50 gr. d'acide anthranilique (provenant de la fabrique de quinine d'Amsterdam) furent dissous dans 115 cM³. d'acide bromhydrique p. sp. 1.49 et 900 cM³. d'eau. On portait cette solution à l'ébullition et on y ajoutait alors une solution cuivrique, préparée en dissolvant 31.25 gr. de $CuSO_4$ 5 aq. et 25.75 gr. de NaBr dans 147.5 cM³. d'acide bromhydrique p. sp. 1.49, et en faisant bouillir cette solution avec 16.45 gr. de limaille de cuivre jusqu'à décoloration. En maintenant ce mélange à peu près à son pt. d'éb. on y introduisit lentement, en se servant d'un agitateur, une solution de 50 gr. de $NaAzO_2$ dans 250 gr. d'eau. Le rendement était de 71 gr. Le produit a une couleur jaune-clair; il suffit de le recristalliser dans de l'eau à l'aide de noir animal pour l'obtenir tout-à-fair pur, avec un pt. de f. de 149°.

Nitration de l'acide orthobromobenzoïque.

La nitration de cet acide a été étudiée par M. Rhalis (A. 198, 109), qui constata la formation d'un acide mono-

Digitized by Google

nitré $C_6H_3.\underset{1}{CO_2H}.\underset{2}{Br}.\underset{5}{NO_2}$, tandis que suivant son opinion une partie de l'acide avait échappé à la nitration. Le mode opératoire consistait dans l'introduction à température ordinaire de l'acide bromobenzoïque dans l'acide nitrique fumant, suivie d'un échauffement.

Comme la nitration de l'acide orthochlorobenzoïque fait naître deux acides mononitrés, il était fort probable que ce serait encore le cas ici, et que M. Rhalis a tenu l'isomère pour l'acide bromobenzoïque inaltéré. En effet, en faisant usage de la méthode de séparation décrite pour les deux acides mononitro-orthochlorobenzoïques, on parvint encore ici à isoler outre l'acide déjà décrit par M. Rhalis (pt. de f. 180°), un isomère d'un pt. de f. de 191°. La nitration s'était faite comme pour l'acide o-chlorobenzoïque. On transforme le produit brut de la nitration en sel potassique. Les dernières liqueurs-mères, obtenues par lente évaporation de la solution aqueuse, donnent par précipitation avec l'acide chlorhydrique dilué l'isomère mentionné. Sa purification ultérieure se fait par des recristallisations répétées dans l'alcool dilué (3 vol. d'alcool de 96 p. 100 et 1 vol. d'eau). La position du groupe nitro est en 3, ce qui a été constaté de la même manière que pour l'acide chloré analogue.

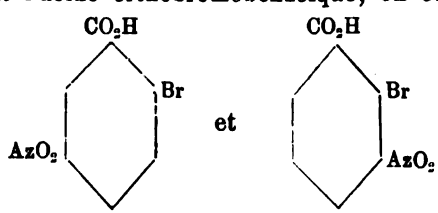
Voici les analyses du produit accessoire:

I. 0.2743 gr. exigèrent pour leur neutralisation 23.65 cM³. d'eau de baryte $^1/_{20.8}$ normale, correspondant avec 1.13 molécules en mgr. Calculé 1.12 mol. en mgr.

II. 0.4415 gr. donnèrent 22.4 cM³. d'azote, temp. 15°, press. bar. 763 mM.

Trouvé: Az 6.0. Calculé: Az 5.7.

En nitrant l'acide orthobromobenzoïque, on obtient donc



produit principal pt. de f. 180°. produit accessoire pt. de f. 191°.

Digitized by Google

c. La préparation de l'acide métachlorobenzoïque et sa nitration

ont été déjà décrites dans ce Rec. 19, 197. J'ai cependant remarqué dès lors, que ni la méthode de séparation des deux isomères mononitrés, proposée par M. Montagne (Ce Rec. 19, 46), ni celle que j'avais proposée ne donne l'acide 1, 3, 6 (le produit principal) tout-à-fait exempt de son isomère.

Voici la méthode par laquelle il est possible d'atteindre sa purification complète. Comme je l'ai décrit déjà l. c. la solution nitrique des acides est versée dans de l'eau de 50°, d'où se sépare après refroidissement rapide la plus grande quantité de l'acide accessoire. La liqueur-mère nitrique donne par évaporation le produit principal. Ce produit est dissous dans peu d'éther; la solution est mise dans un grand cristallisoir; bientôt on voit apparaître de beaux cristaux. La cristallisation est continuée jusqu'à ce que l'éther soit presque entièrement évaporé; alors le liquide-mère est éloigné et les cristaux sont lavés rapidement avec un peu d'éther.

Ce liquide-mère est évaporé et séché jusqu'à disparition complète de l'éther. Pour atteindre ce but il est nécessaire de pulvériser les cristaux. Alors on extrait la masse à chaud à quelques reprises avec de petites quantités de benzène, ce qui dissout le produit principal et laisse comme résidu le produit accessoire.

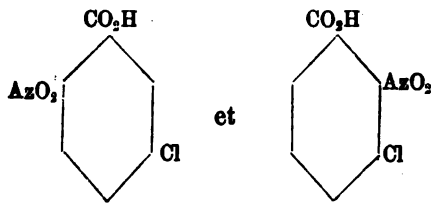
Après cinq ou six de telles cristallisations fractionnées dans l'éther la liqueur-mère du produit principal donne par évaporation un résidu qui se dissout facilement dans le benzène chaud et dont le pt. de f. coïncide avec celui du produit principal. C'est alors que celui-ci fut considéré comme pur. Il avait alors un pt. de f. de 139° [1]).

[1]) Il faut observer que M. Montagne a obtenu par sa méthode de séparation un acide d'un pt. de f. 136°, mais qu'en regagnant l'acide de son amide, il a observé un pt. de fus. de 138°.5 (Ce Rec. 19, 69).

Digitized by Google

Pour obtenir pur le produit accessoire, on l'extrait encore une fois avec du benzène chaud et on le cristallise ensuite dans l'alcool dilué; il s'en sépare en beaux cristaux, ayant un pt. de f. de 235°.

Comme Hübner l'a déjà constaté, la nitration de l'acide métachlorobenzoïque donne



produit principal pt. de f. 139°. produit accessoire pt. de f. 235°.

Propriétés de l'acide nitro-métachlorobenzoïque

$$\begin{array}{ll} CO_2H & 1 \\ C_6H_3Cl & 3 \\ AzO_2 & 6 \end{array}$$

En cherchant une méthode convenable pour la purification de cet acide, j'ai observé quelques faits qui me semblent dignes d'être mentionnés.

En ajoutant à la solution aqueuse et froide du sel de potasse de cet acide de l'acide chlorhydrique dilué, l'acide organique lui-même ne se sépare pas mais un sel acide, ayant un pt. de f. de 180°, de la composition d'une molécule du sel neutre sur une molécule de l'acide. En voici le dosage du potassium:

0.2870 gr. donnèrent 0.0500 gr. de K_2SO_4.
Trouvé: K 8.0. Calculé: K 8.8.

Le chiffre trouvé est un peu bas, probablement parce que la substance se décompose brusquement, même en la chauffant très prudemment avec de l'acide sulfurique, ce qui peut causer une petite perte de matière.

Digitized by Google

Quand on dissout l'acide dans du benzène chaud, il se sépare en refroidissant de beaux cristaux luisants. En les séparant du liquide ils ne gardent pas longtemps leur bel éclat; bientôt ils commencent à devenir mats; aussi leur poids diminue continuellement. L'acide se combine donc avec le benzène. Cette combinaison est cependant si instable, qu'on ne peut la peser exactement et il fut donc impossible de trouver sa composition. Aussi avec le toluène l'acide donne une combinaison instable. Dans l'eau, l'alcool, l'acétone et l'acide acétique l'acide cristallise sans s'y combiner. Ce n'est non plus le cas avec son isomère 1, 2, 3.

---

d. Préparation de l'acide métabromobenzoïque.

J'ai suivi la méthode que M. Sandmeyer (B. 17, 1634) a donnée pour la préparation de l'acide m-chlorobenzoïque, en substituant partout l'acide chlorhydrique par l'acide bromhydrique. Ainsi la solution cuivrique fut préparée en dissolvant 12.5 gr. de sulfate de cuivre cristallisé et 10.3 gr. de bromure de sodium dans 25 cM³. d'eau; ensuite on y ajouta 50 gr. d'acide bromhydrique p. s. 1.78 et 6.5 gr. de limaille de cuivre, et on fit bouillir jusqu'à décoloration du liquide. D'autre part 20 gr. d'acide m-amidobenzoïque furent dissous dans 400 gr. d'eau et 40 gr. d'acide bromhydrique p. s. 1.78. A cette solution on ajouta 100 gr. de la solution cuivrique; après avoir porté ce mélange à son point d'ébullition on y introduisit lentement une solution de 20 gr. de nitrite de soude dans 100 gr. d'eau, en se servant d'un agitateur.

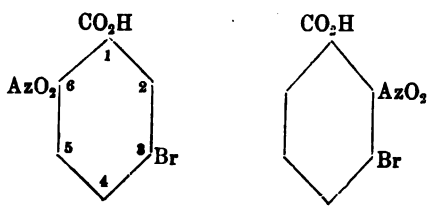
L'acide m-bromobenzoïque ainsi obtenu était de couleur brun-clair. Pour le purifier il fut traité en solution alcoolique de 45 % en volume avec du noir animal en employant 100 cM³. de cet alcool sur 20 gr. de l'acide brut. La purification se termina par une distillation dans l'appareil Eyk-

Digitized by Google

MAN [1]). Ainsi on gagna un poids de l'acide bromé égal à celui de l'acide amidé employé. Il était absolument blanc et avait un pt. de f. de 155°.

Nitration de l'acide métabromobenzoïque.

Celle-ci fut exécutée en employant le poids quadruple d'acide nitrique réel à la température ordinaire ou à 0°. On peut d'ailleurs aussi employer l'acide nitrique de 1.52 p. sp. de KAHLBAUM. Comme HÜBNER l'a déjà montré, deux isomères se forment:



produit principal pt. de f. 140°. produit accessoire pt. de f. 250°.

Leur séparation n'est pas difficile, mais coûte beaucoup de temps, quoique j'aie employé une méthode plus expéditive que celle du savant cité. Ma méthode se base sur les deux faits: 1°. que le produit accessoire est assez difficilement soluble dans de l'alcool froid de 65 p. c. en vol. (environ), tandis que le produit principal au contraire s'y dissout très facilement; 2°. que des sels de soude celui du produit principal est le moins soluble dans l'eau. Après avoir lavé le produit de la nitration, il fut traité à froid avec de l'alcool. Ce qui ne se dissolvait pas fut filtré, lavé avec un peu d'alcool et recristallisé dans ce dissolvant. On obtient ainsi facilement pur le produit accessoire. — Ce qui s'est dissous dans l'alcool est transformé en sel de soude et ce sel est recris-

---

[1]) Voyez ce Rec. 19, 198.

Digitized by Google

tallisé trois à quatre fois dans un peu d'eau; on le dissout alors dans de l'eau et l'on précipite l'acide par de l'acide chlorhydrique dilué. Il fond alors rigoureusement à 140°. Les liquides-mères du sel et du produit accessoire sont réunis, l'acide est mis en liberté par de l'acide chlorhydrique; avec la masse obtenue ainsi la séparation est recommencée de la manière décrite.

Propriétés de l'acide nitro-métabromobenzoïque

$$\begin{array}{ll} CO_2H & 1 \\ C_6H_3Br & 3 \\ AzO_2 & 6 \end{array}.$$

Comme l'acide chloré correspondant, cet acide se combine avec le benzène, le toluène et le xylène, mais ces combinaisons sont beaucoup plus stables, de sorte qu'elles peuvent être analysées.

En faisant évaporer spontanément une solution benzénique de l'acide on obtient de gros rectangles luisants. Quand on chauffe ces cristaux dans un petit tube à 90°, on voit qu'ils deviennent mats et que la partie des parois du tube restée froide se couvre de gouttelettes microscopiques, insolubles dans de l'eau. Les cristaux mats fondent alors à 140°.

Analyse:

1.2486 gr. perdirent dans l'étuve à toluène 0.103 gr.
0.3735 „ exigèrent pour leur neutralisation 29.0 cM³. d'eau de baryte $^1/_{29.8}$ normale.

On déduit de ces résultats que les cristaux luisants ont la formule 7 mol. d'acide + 2 mol. de benzène. La solution de l'acide dans le toluène dépose des cristaux d'une combinaison de toluène avec l'acide, dont voici l'analyse:

0.3952 gr. exigèrent pour leur neutralisation 30.9 cM³. de la même eau de baryte.

Digitized by Google

On en déduit la formule: 9 mol. d'acide + 1 mol. de toluène.

Dans l'eau, l'alcool, et l'acide acétique, l'acide cristallise sans s'y combiner. Ce n'est non plus le cas pour son isomère 1, 2, 3.

II. *Détermination quantitative des isomères.*

a. Nitration quantitative des acides halogénés.

Afin de pouvoir déterminer dans quelle proportion se forment les acides nitrés isomères, il faut isoler non seulement le produit qui se sépare quand on verse la solution nitrique dans l'eau, mais encore ce qui reste dans la liqueur-mère. Pour les acides halogénés méta on gagne cette quantité en concentrant la liqueur-mère sur le bain-marie; on en enlève quelquefois les cristaux qui se séparent et qui sont parfaitement blancs et bien formés; à la fin on évapore à siccité. Le résidu est coloré en jaune; il est lavé avec peu d'eau, ce qui le rend presque incolore. Cette eau de lavage est encore extraite avec un peu d'éther qui ne dissout presque pas cette matière colorée. Enfin tout est réuni et mélangé soigneusement.

Les acides ortho-halogénés ne peuvent pas supporter de chauffage sur le bain-marie dans la liqueur-mère nitrique; il se forme alors de l'acide oxalique. Pour les gagner de la liqueur-mère je l'ai évaporée dans le vide sur un bain-marie non bouillant. Alors le résidu ne donne plus la réaction sur l'acide oxalique. Il fut enlevé du matras avec un peu d'alcool dilué, et le liquide fut évaporé sur le bain-marie; ce qui resta fut lavé avec un peu d'eau, séché à basse température et mélangé soigneusement à la masse principale.

Les nitrations furent exécutées à 0° et à —30° avec de l'acide azotique réel en quantité quadruple du poids de la matière à nitrer. Pour atteindre une nitration complète il

Digitized by Google

n'est nullement nécessaire de prolonger la durée de l'action de l'acide nitrique ou de chauffer, comme le prescrivent Hübner, Rhalis et d'autres, ce qui est prouvé par les titrages suivants des produits gagnés.

1. Nitration de l'acide o-chlorobenzoïque à la température de — 30°.

0.3072 gr. furent neutralisés par 28.5 cM³. d'eau de baryte $^1/_{18.7}$ normale; donc poids moléculaire trouvé 201.6, calculé 201.5.

2. Même nitration, mais à la température de 0°.

0.3306 gr. furent neutralisés par 31.1 cM³.; poids mol. trouvé 199.

3. Nitration de l'acide o-bromobenzoïque à la température de —30°.

0.3428 gr. furent neutralisés par 26.4 cM³.; poids mol. trouvé 243, calculé 246.

4. Même nitration, mais à la température de 0°.

0.3655 gr. furent neutralisés par 28.1 cM³.; poids mol. trouvé 243.3.

5. Nitration de l'acide m-chlorobenzoïque à la température de —30°.

0.2890 gr. furent neutralisés par 30.25 cM³. d'eau de baryte $^1/_{20.6}$ normale. Poids mol. trouvé 201.5; calculé 201.5.

6. Même nitration, mais à la température de 0°.

0.4481 gr. furent neutralisés par 46.0 cM³. d'eau de baryte $^1/_{20.8}$ normale. Poids mol. trouvé 202.5.

7. Nitration de l'acide m-bromobenzoïque à la température de —30°.

0.3381 gr. furent neutralisés par 26.0 cM³. d'eau de baryte $^1/_{18.7}$ normale. Poids mol. trouvé 243.2; calculé 246.

8. Même nitration, mais à la température de 0°.

0.3272 gr. furent neutralisés par 25.0 cM³.; poids mol. 245.

Comme on le voit, quelques titrages ont donné un poids moléculaire, étant trop bas jusqu'à 3 unités. Si cette différence était causée par la présence des acides halogénés non nitrés, leur quantité devrait être environ 6 %. Je prouverai cependant que les produits de la nitration sont pratique-

Digitized by Google

ment exempts de ces acides (voyez p. 220). La différence doit donc être causée par des traces d'humidité, d'acide nitrique ou oxalique adhérent, et très difficiles à éloigner par des lavages. En effet le produit de la nitration de l'acide o-bromobenzoïque donnait une très faible réaction avec l'acide sulfurique et la diphénylamine.

---

b. Méthode de dosage des isomères.

L'analyse du produit de la nitration de l'acide m-chlorobenzoïque ayant été exécutée par la méthode des poids spécifiques, en employant le benzène comme dissolvant (voyez le troisième mémoire ce Rec. **19**, 188), j'ai tâché d'abord d'appliquer cette même méthode sur les autres mélanges. Malgré bien des tentatives je n'ai pas réussi; il me semble utile d'élucider sommairement les difficultés qui se présentent ici dans l'application de la méthode nommée. D'abord il faut chercher un dissolvant convenable, c'est-à-dire qui ne dissout ni trop peu, ni trop des acides, et qui diffère considérablement de ceux-ci quant au poids spécifique. Dans les cas qui nous occupent ici je n'ai pu trouver un dissolvant simple qui satisfît à ces conditions. Il fallait donc employer un mélange de deux liquides; j'ai employé des mélanges d'alcool et d'eau, de benzène et d'acétone, d'acide acétique et d'eau. Mais alors deux autres difficultés se présentaient; tantôt en employant de l'alcool et de l'eau, la solution saturée formait deux couches liquides, ce qui rendait l'analyse illusoire (voyez quatrième mémoire p. 371); tantôt, comme dans le mélange de benzène et d'acétone, les acides se combinaient avec le benzène, ce qui cause un changement de la proportion des deux dissolvants dans la solution. Son poids spécifique subit donc une altération inconnue, non seulement par cette cause, mais encore parce que le dissolvant — par son changement de composition — ne dissout plus la même quantité des acides. On ne pourrait atteindre de résultats comparables

Digitized by Google

qu'à la condition que la phase solide eût toujours le même poids et que ce fût aussi le cas pour la phase liquide; ce qui n'est pas réalisable quand on ne connaît pas la composition du mélange, qui doit être cherchée. — Enfin en employant un mélange d'acide acétique et d'eau, les poids spécifiques des solutions saturées différaient considérablement dans des déterminations consécutives, ce qui est causé probablement par la difficulté de saturer complètement la solution; car en prolongeant la durée de l'expérience les poids spécifiques montaient toujours. Toutes ces circonstances ont été cause qu'à la fin, ayant perdu beaucoup de temps, j'ai dû renoncer dans ce cas à l'emploi de la méthode des poids spécifiques.

J'ai recouru alors à la méthode des points de solidification, qui a donné des résultats satisfaisants. Cette méthode exige que le mélange des deux isomères qui doivent être dosés ne renferme point d'autre substance. Les titrages mentionnés p. 218 indiquent en effet, que cette condition est remplie dans la plupart des cas. Cependant dans deux cas l'écart entre le chiffre théorique et le chiffre trouvé a été assez grand. Si une trace d'eau, d'acide nitrique ou oxalique, qui doit abaisser considérablement le poids moléculaire trouvé, en était la cause, il pourrait être négligé. Mais si cet écart était causé par l'acide halogéné non nitré, il aurait pour effet de graves erreurs. On peut cependant se convaincre, au moyen du point eutectique, que les produits des diverses nitrations ne peuvent contenir que des traces d'impuretés. En effet, quand il se trouve dans le mélange des deux isomères encore une matière étrangère en quantité pas trop grande, le point eutectique subit une dépression. En comparant donc le point eutectique du produit de nitration avec celui d'un mélange pur des deux isomères, on peut se former une idée de la pureté de celui-là. Il était cependant nécessaire de constater d'abord quelle influence subit le point eutectique par la présence d'une quantité connue d'un acide benzénique halogéné non nitré. Dans ce but j'ai

Digitized by Google

ajouté 0.532 gr. d'acide o-chlorobenzoïque à 10.994 gr. d'un mélange des deux acides o-chloro-nitrobenzoïques, dont le point eutectique fut trouvé à 130°; cette teneur d'environ 5 % d'acide non nitré a abaissé le point eutectique jusqu'à 122°. On voit donc qu'en effet la détermination du point eutectique est un moyen assez sensible pour découvrir la présence de corps étrangers dans les mélanges d'isomères, qui nous occupent ici.

La détermination du point de solidification et du point eutectique fut exécutée au moyen de l'appareil de M. Bakhuis Roozeboom (Zeitschr. f. physik. Chemie T. 30, p. 431). Le mélange des acides est fondu d'abord complètement; en réglant alors la flamme qui chauffe l'huile, la température tombe aussi lentement que l'on veut. On lit de minute en minute la température aussi bien sur le thermomètre qui est plongé dans le mélange des acides, que sur celui qui se trouve dans l'huile; quand les cristaux commencent à se séparer, la baisse de la température sur le premier thermomètre se ralentit et fait même place à une petite élévation; on considère alors comme point de solidification le plus haut point qui est atteint. Dans quelques cas cependant ce ralentissement est peu prononcé; alors on note la température de la première apparition des cristaux. La méthode inverse, c'est à-dire la détermination de la température où disparaissent les derniers cristaux en la faisant monter lentement, donnait dans ces cas des résultats irréguliers, et fut donc abandonnée.

J'ai employé un thermomètre divisé en degrés entiers, parce que je n'en avais pas d'autre avec subdivisions de degrés à ma disposition. Cependant il me semble qu'on n'atteindra pas une exactitude beaucoup plus grande par l'emploi d'un tel instrument.

Quand le point de solidification est déterminé, on abaisse lentement la température; d'abord le thermomètre plongé dans les acides ne descend que très lentement par minute. Mais bientôt sa marche s'accélère jusqu'à ce qu'on obtienne

Digitized by Google

le point eutectique; puis sa marche se ralentit de nouveau; en même temps on voit changer d'aspect la masse demi-solide, qui se fige alors tout-à-fait.

Pour déduire la composition d'un produit de nitration de son point de solidification, il faut déterminer ces points pour deux mélanges des deux acides de composition connue, de telle sorte que ceux-ci se trouvent au-dessus et au-dessous du point trouvé d'abord. Par une interpolation on trouve alors le chiffre désiré.

Voici les résultats obtenus.

1. Produit de nitration de l'acide o-chlorobenzoïque à la température de —30°.

Point de solidification: *a*) 156°.2; *b*) 156°.2.
„ eutectique: *a*) 130°.0; *b*) 130°.0.

2. Produit de nitration du même acide, à la température de 0°.

Point de solidification: *a*) 155°.0; *b*) 155°.0.
„ eutectique: 130°.0.

3. Mélange des acides o-chloronitrobenzoïques purs, contenant

8.0 % de l'acide accessoire; point de sol. 159°.7.
12.7 % „ „ „ „ „ „ 157°.0.
16.96 % „ „ „ „ „ „ 154°.4.
Point eutectique: *a*) 130°; *b*) 131°.

On en déduit que le produit de nitration à —30° contient 14.0 % de l'acide accessoire et le produit de nitration à 0° 16.0 % de cet acide.

4. Produit de nitration de l'acide o-bromobenzoïque à la température de —30°.

Point de solidification: *a*) 168°.0; *b*) 168°.0.
„ eutectique: *a*) 141°.2; *b*) 141°.9.

5. Produit de nitration du même acide à la température de 0°.

Point de solidification: *a*) 165°.5; *b*) 166°.0; *c*) 166°.3.
„ eutectique *a*) 140°.7; *b*) 140°.7.

6. Mélange des acides o-bromonitrobenzoïques purs, contenant

Digitized by Google

10.7 % de l'acide accessoire; pt. de sol. 172°.5.
15.2 % „ „ „ „ „ „ 169°.5.
18.98% „ „ „ „ „ „ 166°.5.
Point eutectique: *a*) 140°; *b*) 141°.

On en déduit que le produit de nitration à —30° contient 17.1 % de l'acide accessoire, et le produit de nitration à 0° 19.7 % de cet acide.

7. Produit de nitration de l'acide m-chlorobenzoïque à —30°.

Le point de solidification coïncidait ici à peu près au point eutectique, car en abaissant lentement la température on ne constatait qu'un endroit où la descente se ralentissait. Parce qu'il était incertain par cette circonstance si le point de solidification se trouve sur la branche descendente ou ascendente de la courbe de ces points, j'ai ajouté à un poids connu du produit de nitration un poids connu de l'acide accessoire, afin d'être sûr que le point de solidification, observé alors, se trouvât sur la branche ascendente. Celle-ci doit être préférée à la branche descendente, parce que l'expérience apprit qu'un changement de composition du produit cause sur elle une altération du point de solidification beaucoup plus grande, du moins dans le voisinage du point eutectique.

6.175 gr. du produit de nitration + 0.695 gr. de l'acide accessoire.
Point de solidification: *a*) 143°; *b*) 143°.5.
„ eutectique: *a*) 130.°5; *b*) 130°.5.

8. Produit de nitration du même acide, mais à 0°.

6.96 gr. du produit + 0.6975 gr. de l'acide accessoire.
Point de solidification: *a*) 142°.5; *b*) 141°5.

9. Mélange des acides m-chloronitrobenzoïques purs, contenant

16.75 % de l'acide accessoire; point de sol. 141°.5;
21.4 % „ „ „ „ „ „ 151°.5.
Point eutectique 130°.5.

On en déduit que le produit de nitration à —30° contient 8.3 % de l'acide accessoire, à 0° 8.7 % de cet acide.

Digitized by Google

Ces chiffres diffèrent considérablement de ceux que j'ai trouvés antérieurement par la méthode des poids spécifiques (11.5 %). Les difficultés qui se sont présentées dans l'application de cette méthode sur les acides en question me font croire qu'il s'y trouve une cause d'erreurs même dans le cas, où la détermination semble avoir été régulière. En introduisant un dissolvant, c'est-à-dire une matière de plus, dans le système des deux isomères, les chances de complications par la formation de combinaisons, de cristaux mixtes etc., sont augmentées. Il semble donc que la méthode des points de solidification, où le système est pris tel quel, présente plus de garantie pour l'exactitude des résultats [1]).

10. Produit de nitration de l'acide m-bromobenzoïque à —30°.

Encore dans ce cas le point de solidification et le point eutectique coïncidèrent à peu près. Il fallait donc ajouter de l'acide accessoire.

8.10 gr. du produit de nitration + 0.6455 gr. de l'acide accessoire; point de sol. 160°.0; point eutectique 131°.

11. Produit de nitration du même acide, mais à 0°.

8.83 gr. du produit + 0.710 gr. de l'acide accessoire; point de sol. 159°.5; point eutectique 131°.

---

[1]) J'ai tâché aussi plusieurs fois à déterminer la composition du produit de nitration de l'acide m-bromobenzoïque par la méthode des poids spécifiques, mais encore ici les résultats furent fort irréguliers.

La méthode des poids spécifiques a été employée par moi dans deux recherches: dans la nitration du bromobenzène, où elle a donné les mêmes résultats que la méthode des points de solidification; et dans la nitration du nitrobenzène, où elle a été employée seule. Il me semblait nécessaire de contrôler les résultats obtenus alors. Dans ce but j'ai déterminé le point de solidification du produit de nitration du nitrobenzène à + 30° et je l'ai comparé avec celui d'un mélange ayant la composition trouvée de ce produit par la méthode des poids spécifiques.

Or, celui du produit de nitration fut trouvé à 82°.4, celui du mélange à 83°.0, ce qui indique une composition identique, quand on considère que dans le produit de nitration il fallait apporter encore une petite correction pour des substances étrangères (voy. Ce Rec. 19, 92).

Digitized by Google

12. Mélange des acides m-bromonitrobenzoïques purs, contenant

14.7 % d'acide accessoire; point de sol. 149°.0.
19.1 % » » » » » 162°.5.

On en déduit que le produit de nitration à —30° contient 11.8 % de l'acide accessoire et le produit de nitration à 0° 11.4 % de cet acide.

III. *Discussion des résultats.*

Résumons d'abord dans un tableau les chiffres obtenus.

NITRATION	à —30°	à 0°	à —30°	à 0°
	Quant. de l'ac. acc. en pourcents.		Quant. de l'ac. acc. sur 100 p. du produit principal.	
de l'ac. o-Cl-benz.	14.0	16.0	16.3	19.1
» » o-Br-benz.	17.1	19.7	20.6	24.4
» » m-Cl-benz.	8.3	8.7	9.1	9.5
» » m-Br-benz.	11.8	11.4	13.4	12.9
			ortho sur 100 parties de para.	
du chlorobenzène			36.4	42.0
» bromobenzène			52.7	60.5

La quantité de l'acide accessoire sur 100 parties de l'acide principal exprime la relation dans laquelle se forment les isomères; ce sont donc les chiffres des deux dernières colonnes du tableau qu'il faut employer pour faire des comparaisons.

1. Influence de la température. Pour la série des acides méta les quantités des deux isomères qui se forment sont à peu près indépendantes de la température pendant la nitration, car les faibles différences qu'on a constatées doivent être attribuées pour la plus grande partie à la méthode de détermination.

Digitized by Google

Pour la série ortho au contraire la température pendant la nitration exerce une influence très prononcée; comme dans tous les cas que j'ai examinés jusqu'ici la quantité des produits accessoires monte avec la température. Ici encore, comme dans le cas des nitrochloro- et nitrobromobenzènes (quatrième mémoire), une même augmentation de température fait monter proportionellement la relation des isomères; car

$$\frac{16.3}{20.6} = 0.789\ (-30^\circ) \text{ et } \frac{19.1}{24.4} = 0.781\ (0^\circ);$$

$$\text{donc aussi } \frac{16.3}{19.1} = 0.852 \text{ et } \frac{19.1}{24.4} = 0.846$$

ou en d'autres termes, ces quotients sont indépendants de la température. Quand on a donc déterminé pour une certaine température de nitration la relation dans laquelle se forment les acides isomères o-chloro- et o-bromonitrobenzoïques, on la connaît aussi pour d'autres températures.

Quand on compare la relation dans laquelle se forment les chloro- et bromonitrobenzènes isomères d'une part et les acides o-chloro- et o-bromonitrobenzoïques d'autre part à des températures diverses, on trouve encore que ces quantités sont proportionelles, car

$$\frac{16.3}{36.4} = 0.447\ (-30^\circ) \text{ et } \frac{19.1}{42.0} = 0.454\ (0^\circ)$$

[nitration du chlorobenzène et de l'acide o-chlorobenzoïque]

$$\frac{20.6}{52.7} = 0.391\ (-30^\circ) \text{ et } \frac{24.4}{60.5} = 0.403\ (0^\circ)$$

[nitration du bromobenzène et de l'acide o-bromobenzoïque].

On peut donc dire:

Le quotient des nombres de relation dans lesquels se forment les isomères chloro- et bromonitrés est indépendant de la température de nitration.

2. Influence de la nature de l'halogène. Dans tous les cas la quantité du produit accessoire est plus grande pour les combinaisons bromées que pour les chlorées. On

Digitized by Google

retrouve ici encore une relation curieuse, que j'ai signalée à la fin de mon quatrième mémoire pour les chloro- et bromonitrobenzènes isomères, c'est-à-dire que la relation dans laquelle ils se forment est la même que celle des poids moléculaires de C_6H_5Cl et C_6H_5Br. En effet on a

$$\frac{C_6H_5Cl}{C_6H_5Br} = \frac{112.5}{157} = 0.716 \text{ et } \frac{36.4}{52.7} = 0.691\ (-30^\circ);$$

$$\frac{42.0}{60.5} = 0.694\ (0^\circ).$$

Pour les acides o-chloro- et o-bromonitrobenzoïques isomères, les quotients des nombres de relation sont 0.789 (à —30°) et 0.781 (à 0°), en moyenne donc 0.785; et

$$\frac{Cl\,.\,C_6H_4\,.\,CO_2H}{Br\,.\,C_6H_4\,.\,CO_2H} = \frac{156.5}{201} = 0.778.$$

Parce que les quotients nommés sont indépendants de la température, on ne peut supposer que cette proportionalité curieuse soit accidentelle.

Pour les acides métachloro- et métabromonitrobenzoïques on peut prendre la moyenne entre les chiffres trouvés à —30° et à 0°, parce que l'influence de la température peut être négligée. Alors on trouve la relation

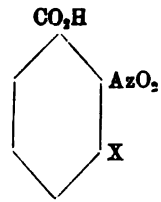
$\frac{9.3}{13.1} = 0.709$, qui sera un peu trop grande, parce qu'il est bien probable que le chiffre de 12.9 du tableau doit être un peu plus élevé.

D'ailleurs, la proportionalité qui semble exister ici n'est certainement pas générale; car dans la nitration du nitrobenzène (poids mol. 123) il se forme comme produit accessoire 6.4 % de produit ortho, dans celle de l'acide benzoïque (poids mol. 122) 18.5 %, quoique leurs poids moléculaires soient à peu près les mêmes. Aussi l'influence de la température sur la quantité du produit accessoire n'est pas la même pour ces deux substances.

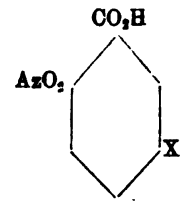
3. Influence de la place de l'halogène. En com-

Digitized by Google

parant les quantités des acides isomères qui se forment dans la nitration des acides halogéno-benzoïques ortho et méta, on voit qu'elles sont inférieures dans la série méta. Dans cette dernière, le groupe nitro doit prendre place entre les deux groupes déjà présents, pour former l'acide accessoire:

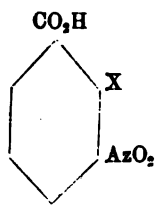


produit accessoire

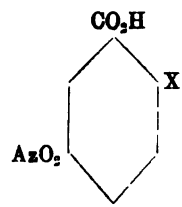


produit principal

tandis que dans la série ortho ceci n'est pas le cas:



produit accessoire.



produit principal.

En vue des recherches nombreuses qui ont montré qu'un groupe ou atome, se trouvant dans le noyau benzénique entre deux autres, réagit beaucoup plus difficilement que dans le cas contraire, ce résultat est conforme à cette règle générale. Il explique peut-être aussi le remarquable phénomène, que la température de la nitration n'exerce dans la série méta presque pas d'influence sur la relation dans laquelle les isomères se forment, tandis que cette influence est assez grande dans la série ortho, où le groupe nitro ne trouve pas un tel obstacle pour son entrée.

J'ai démontré déjà dans le troisième mémoire que l'influence dirigeante, qu'exerce chaque groupe quand il se trouve seul dans le noyau, est modifiée par la présence d'un second groupe. Nous voyons ici que cette action modificatrice d'un second groupe dépend non seulement de sa nature, mais encore de la place qu'il occupe dans la molé-

Digitized by Google

cule. Les lois de la substitution dans le noyau benzénique doivent donc être assez compliquées, du moins en ce qui concerne leur côté quantitatif.

IV. *Sur les règles de substitution dans le noyau benzénique*

On a formulé déjà depuis assez longtemps certaines règles, qui permettent de prédire dans des cas spéciaux lequel des isomères possibles se forme, quand un nouveau groupe est introduit dans un corps aromatique disubstitué. Elles ont toutes en commun, qu'on attribue presque exclusivement à l'un des deux groupes déjà présents dans le noyau benzénique le pouvoir dirigeant sur le groupe nouveau. On a par exemple la règle de nitration de Hübner [1]): „Les groupes nitro substituent dans le benzène principalement les atomes d'hydrogène qui sont en position méta vis-à-vis du groupe nitro déjà présent, et cela indépendamment de la présence de groupes carboxyle, amido ou méthyle."

M. Limpricht (A. **191**, 252) mentionne „que, dans les acides amidobenzolsulfoniques, chaque atome de brome nouvellement introduit se place en position méta vis-à-vis de l'atome de brome déjà présent." Et M. Beilstein (Handbuch II, 10. 2e Ed.) s'exprime ainsi: „Dans l'introduction d'un groupe dans un corps C_6H_4AB aussi bien A que B exerce une influence, mais celle de l'un d'eux est prédominante et dirige C."

La recherche précédente doit nous amener à abandonner ce point de vue, car il est démontré pour la nitration des acides chloro- et bromobenzoïques, que les deux groupes déjà présents dirigent par leur action simultanée le groupe nitro. Quand deux isomères se forment à la fois, on est encore bien éloigné de pouvoir calculer dans quelle relation ils prendront naissance; en effet, nous avons vu que l'influence dirigeante de chaque groupe est non seulement

---

[1]) A. **222**, 67.

Digitized by Google

modifiée par leur présence simultanée, mais encore par leur position relative dans le noyau; il faudrait donc connaître quantitativement ces relations, avant de pouvoir aborder un tel calcul. Cependant il semble possible de formuler une règle générale pour déterminer lequel des isomères possibles sera le produit principal, lequel se formera en quantité subordonnée.

En effet, pour un telle règle qualitative on peut faire abstraction des modifications du pouvoir dirigeant de chaque groupe par la présence et la place d'un autre; il suffit de supposer que les deux groupes (ou atomes) déjà présents exercent leur influence dirigeante indépendamment l'une de l'autre. Voici l'expression mathématique de cette supposition.

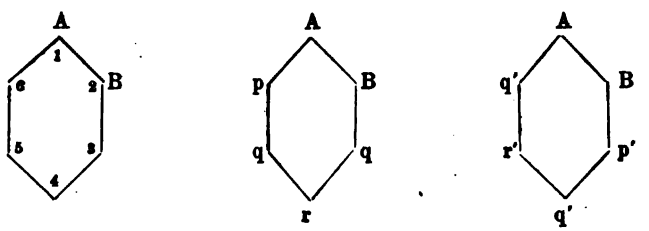
Nommons la proportion dans laquelle se forment les trois isomères possibles C_6H_4AC en introduisant C dans C_6H_5A:

$$p_{ortho} : q_{méta} : r_{para}$$

et celle dans laquelle les trois isomères possibles C_6H_4BC se forment en introduisant C dans C_6H_5B:

$$p'_{ortho} : q'_{méta} : r'_{para}$$

Introduisons maintenant le groupe C dans un corps C_6H_4AB;



A et B concourent pour diriger C; pour la place 3 par exemple A exerce une influence qui peut être exprimée par q, tandis que celle de B est exprimée par p'. La tendance de C de se placer sur 3 peut donc être exprimée par le produit qp'. Il est clair qu'on arrive pour les autres places à des expressions analogues: pour 4 on aura rq', pour 5 qr', pour 6 pq'. Le nouveau groupe occupera alors

Digitized by Google

de préférence la place pour laquelle ce produit a la plus grande valeur.

Voici des exemples qui prouvent cet énoncé.

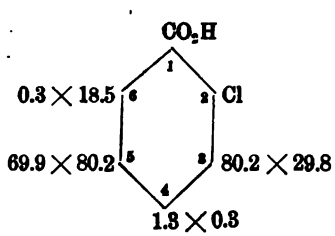
1. Nitration de l'acide o-chlorobenzoïque. Quand l'acide benzoïque est nitré à 0°, les trois acides nitrobenzoïques se forment dans la proportion

18.5 d'ortho : 80.2 de méta : 1.3 de para.

En nitrant à 0° le chlorobenzène, les trois nitrochlorobenzènes se forment dans la proportion

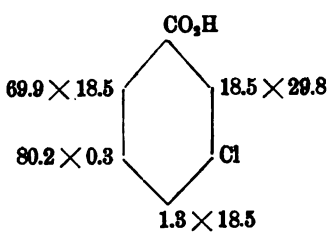
29.8 d'ortho : 69.9 de para : 0.3 de méta.

Les produits mentionnés ont donc les valeurs indiquées dans la figure; il s'en suit que la place 5 sera principalement occupée, tandis que l'isomère 1, 2, 3 sera le produit accessoire. En effet, on sait depuis longtemps que dans la nitration de l'acide o-chlorobenzoïque l'isomère 1, 2, 5 se forme, tandis que j'ai montré dans ce mémoire que le produit 1, 2, 3 est le produit accessoire.



2. Le cas est le même pour l'acide o-bromobenzoïque.

3. Nitration de l'acide m-chlorobenzoïque. Ici les valeurs des produits indiquent que l'isomère 1, 3, 6 doit être le produit principal, l'isomère 1, 3, 2 le produit accessoire; comme il a été prouvé par Hübner.

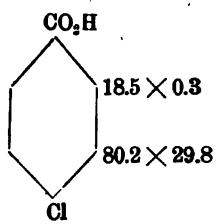


4. Le cas est pareil pour l'acide m-bromobenzoïque.

5. Nitration de l'acide p-chlorobenzoïque. On n'a constaté que la formation de l'acide 1, 4, 3. En effet, l'autre isomère possible doit se former en si petite quantité d'après la valeur du produit pour la place 2, qu'il n'est pas

Digitized by Google

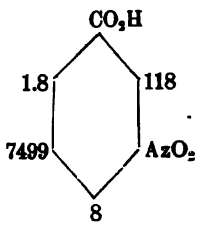
étonnant qu'il ait échappé jusqu'ici à l'attention, de plus quand on considère que l'isomère accessoire, se formant dans la nitration de l'acide o-bromobenzoïque en une quantité d'environ 20 %, n'a pas été observé avant cette recherche.



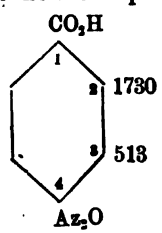
6. Nitration de l'acide m-nitrobenzoïque. Dans la nitration du nitrobenzène, les quantités des isomères qui se forment à 0° sont:

6.4 d'ortho : 93.5 de méta : 0.1 de para (environ).

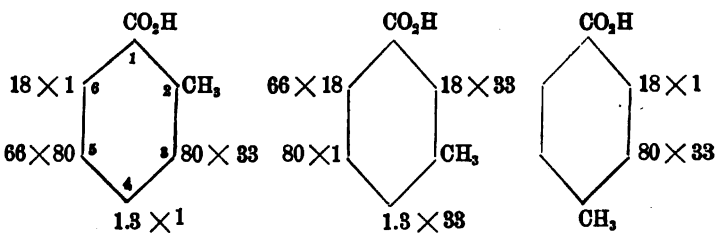
Les produits pour les places non occupées sont donc celles indiquées dans la figure: ils indiquent la formation exclusive de l'isomère symétrique, ce qui est conforme aux faits observés.



7. Nitration de l'acide paranitrobenzoïque. Les produits pour les places non occupées sont (voir la figure): Hübner et Stromeyer obtinrent, en nitrant cet acide, l'isomère 1, 2, 4; tandis que Claus et Halberstadt, en employant beaucoup de matière, isolèrent aussi l'acide 1, 3, 4 qui se forme donc sans doute en quantité plus petite.



8. Nitration des acides toluiques. Elle a été de



nouveau récemment étudiée par M. L. van Scherpenzeel [1]). Il a constaté que l'acide ortho ($CO_2H : CH_3 = 1 : 2$) donne prin-

[1]) Voir p. 149.

Digitized by Google

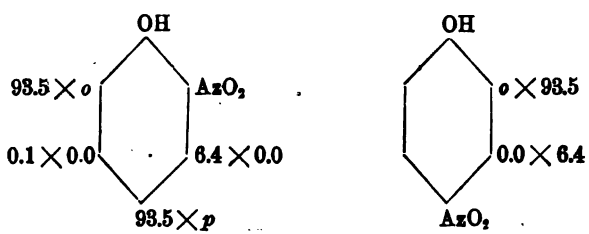
cipalement l'isomère 1, 2, 5 et comme produit accessoire l'isomère 1, 2, 3; que l'acide méta donne principalement l'isomère 1, 3, 6, accessoirement l'isomère 1, 3, 2; enfin que l'acide para donne exclusivement l'isomère 1, 4, 3. Tout cela est conforme à la règle émise, quand on considère que dans la nitration du toluène avec l'acide nitrique seul il se forme environ 66 % de paranitrotoluène (B. 18, 2672); la valeur des produits devient donc comme elle est indiquée dans les schémas ci-dessus, où j'ai supposé que la quantité de métanitrotoluène qui se forme dans la nitration du toluène est d'environ 1 %.

9. Nitration des nitrophénols. En nitrant le phénol à température ordinaire on obtient comme produit principal l'isomère para, comme produit accessoire l'isomère ortho; en désignant la quantité de para par p, celle d'ortho par o, on a

$$p > o.$$

La quantité de méta qui se forme est fort petite; je la désignerai par 0.0.

Dans la nitration de l'orthonitrophénol, les produits pour les places vacantes sont désignés dans la figure; ils indiquent que les isomères ($OH : AzO_2 : AzO_2 = 1 : 2 : 4$ et



$1 : 2 : 6$) doivent prendre naissance, surtout le premier. C'est ce qu'apprend aussi l'expérience.

Dans la nitration du paranitrophénol les produits indiquent que l'isomère ($OH : AzO_2 : AzO_2 = 1 : 2 : 4$) doit être le produit principal, ce qui est conforme à l'expérience.

La nitration du métanitrophénol au contraire semble donner des résultats contraires aux vues théoriques dévelop-

Digitized by Google

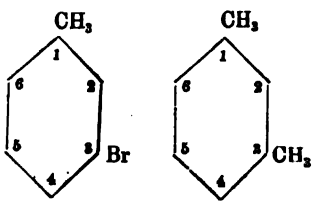
pées ici. Je suis occupé de soumettre cette réaction à une étude nouvelle.

10. En nitrant le métanitrochlorobenzène on n'obtient pas les quatre isomères possibles, mais on n'en a trouvé qu'un seul et celui pour lequel le produit a la plus grande valeur.

11. Dans la nitration du paranitrochlorobenzène le produit pour la place 2 est 93.5 × 30.1, tandis qu'il est presque 0 pour la place 3. En effet c'est l'isomère $Cl : AzO_2 : AzO_2 = 1 : 2 : 4$ qui se forme exclusivement.

12. Bromurations. Je ne citerai ici que quelques exemples, parce que les chiffres de proportion sont encore tout-à-fait inconnus dans ces cas, ce qui rend les conclusions assez incertaines.

1. En bromurant le toluène on obtient des quantités à peu près égales du para et de l'orthobromotoluène; en introduisant un deuxième atome de brome dans le monobromobenzène, il se forme principalement l'isomère para et une petite quantité de l'isomère ortho. Quand on soumet donc le métabromotoluène à une bromuration, le produit des chiffres de proportion doit être le plus grand pour la place 6. En effet il se forme dans cette opération comme produit principal le dibromotoluène 1, 3, 6.



2. Le méta-xylène donne, en y introduisant un atome de brome, le monobromoxylène 1, 3, 4 = 1, 3, 6; la place 5 reste inoccupée; en effet, la bromuration du toluène ne donne pas de produit méta.

Groningue, Mars 1901.

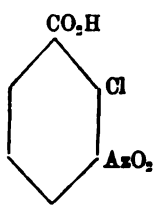
Laboratoire de l'Université.

Digitized by Google

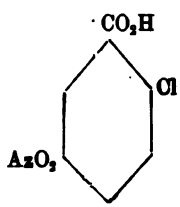
Sur la structure de l'acide o-chlorodinitrobenzoïque de Kalle et Cie,

PAR *M.* A. F. HOLLEMAN.

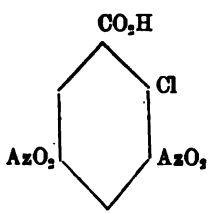
La maison KALLE et Cie à Biebrich prépare un acide o-chlorodinitrobenzoïque par la nitration énergique de l'acide o-chlorobenzoïque (Chem. Centralblatt 1900, I, 742); la place des groupes nitro dans cet acide était encore inconnue. J'ai trouvé que cet acide peut être obtenu par la nitration des acides mononitrés (Ce Rec. 20, 208).



et



d'où il suit que la structure de l'acide dinitro doit être représentée par



Pour la nitration ultérieure des acides mononitrés j'ai

Digitized by Google

suivi avec quelques modifications les indications que la maison KALLE a bien voulu me donner; c'est à dire je les ai dissous dans l'acide sulfurique concentré; à cette solution, chauffée à 70°, j'ai ajouté par petites portions du nitrate de potasse en quantité calculée, avec un petit excès; quand celui-ci avait été introduit, la température fut élevée lentement, jusqu'à ce qu'elle atîînt 170° dans environ un quart d'heure. On laissa refroidir un peu et en versant la masse, devenue demi-solide, sur de la glace, l'acide dinitro se sépare entièrement; il fut lavé à l'eau et recristallisé dans de l'acide acétique très dilué. On obtient ainsi de belles aiguilles blanches et luisantes d'un pt. de f. de 196°; la préparation de KALLE, recristallisée de la même manière, avait le même point de fusion.

Analyse:

0.2135 gr. exigèrent pour leur neutralisation 16.2 cM.³ d'eau de baryte $^1/_{18.7}$ normal; calculé 16.2 cM³.

HÜBNER a décrit (A. 222, 201) un acide dinitrochlorobenzoïque, fondant à 238° et obtenu par la nitration de l'acide o-chlorobenzoïque. Je n'ai pas observé cet acide; il me semble même invraisemblable qu'un autre isomère dinitro peut se former. Mais certainement cet acide n'a pas la structure ($CO_2H : Cl : AzO_2 : AzO_2 = 1 : 2 : 3 : 5$), que lui attribue HÜBNER, parce que cette structure revient à l'acide de KALLE.

Groningue, Mars 1901.

Laboratoire de l'Université.

Digitized by Google

L'isosulfocyanate des graines de Brassica napus,

PAR *M.* B. SJOLLEMA.

Pendant l'année 1897 on a constaté dans les Pays-Bas nombre de cas, souvent mortels, d'empoisonnement chez les bestiaux; ils furent attribués aux tourteaux alimentaires avec lesquels on les avait nourris. Ces tourteaux étaient fabriqués avec la graine de diverses espèces de Brassica et de Sinapis.

Je ne pouvais constater sur ces tourteaux, dont on m'avait envoyé des échantillons, aucun autre caractère extraordinaire qu'une odeur très pénétrante de l'essence de moutarde, qui se développait en versant de l'eau tiède sur les tourteaux.

Tandis que généralement l'odeur avait disparu le lendemain après le traitement mentionné des tourteaux alimentaires de colza du commerce, l'odeur très prononcée de l'essence de moutarde resta pendant plusieurs jours chez ces échantillons.

La teneur en essence de moutarde était grande, s'élevait à environ 0.8 %. Les cas d'empoisonnement mentionnés furent dès lors un motif pour le laboratoire agricole de déterminer régulièrement dans les échantillons de tous les tourteaux de colza du commerce la teneur en essence de moutarde. Outre l'analyse quantitative j'ai toujours effectué sur ces échantillons l'épreuve de l'odeur. Pour cette épreuve

Digitized by Google

80 gr. d'eau de 50° C. furent versés dans un flacon sur 8 grammes de l'échantillon. On agitait de temps en temps et l'on observait l'odeur après $^1/_4$ d'heure, 6 heures et 24 heures.

Ce qui me frappa alors c'est que l'épreuve de l'odeur donnait souvent une impression toute différente de la teneur en essence de moutarde, que celle qu'on avait constatée par le dosage.

Chez les échantillons d'une teneur assez considérable en essence de moutarde l'odeur était quelquefois relativement faible. Une quantité trop petite de myrosine n'en pouvait pas être la cause, comme je l'ai constaté par des expériences faites à ce propos [1]). Puisque la cause ne pouvait non plus être attribuée aux méthodes suivies pour le dosage de l'essence de moutarde, il était bien probable, que l'essence de moutarde, qu'on obtient des graines des différentes espèces de Brassica et de Sinapis, dont on fabrique les tourteaux alimentaires, n'est pas la même. Les expériences suivantes furent exécutées dans le but de déterminer la composition chimique de l'huile volatile, qui se forme par l'action de la myrosine des graines de Brassica napus (Colza).

Les graines froissées furent pressées afin d'en éloigner la plus grande partie de l'huile grasse. Les tourteaux de Colza obtenus furent pulvérisés et introduits en petites quantités à la fois dans de l'eau chaude. Après le refroidissement on ajouta des graines de moutarde blanche froissées (Semen Sinapis alba), puis on distilla au bain-marie sous pression réduite. L'essence distillée qui, contrairement à l'isosulfocyanate d'allyle, surnage dans l'eau fut dissoute dans l'éther. Comme il m'était impossible d'opérer en même temps sur de grandes quantités, et les tourteaux de Colza ne pouvant donner qu'environ 0.2 % d'essence, je me vis obligé de séparer

---

[1]) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. Chem. en Tox. 1899, p. 136 et 164. Landw. Vers. Stat. Tome 54, (1900), p. 311.

Digitized by Google

l'huile de l'eau par dissolution dans l'éther. La solution éthérée fut séchée par le chlorure de calcium, puis filtrée. L'huile obtenue fut purifiée par distillation fractionnée sous pression réduite.

Elle est incolore, très réfringente et répand une odeur très prononcée, qui rappelle l'odeur de raifort et aussi celle de l'essence de moutarde, mais l'odeur est moins pénétrante.

L'huile est optiquement inactive, a une densité de 0.9933 ($D^{11}_{4^\circ}$). Le pt. d'éb. est environ de 174° (non corr.). En la faisant bouillir sous la pression atmosphérique elle subit quelque décomposition.

L'examen de ce composé me permit de reconnaître, que j'avais affaire à l'isosulfocyanate de crotonyle.

Soumis à l'analyse il a donné les résultats suivants.

Dosage de C et H selon Lippmann et Fleissner, dans la grille de combustion de Kopfer [1]).

I. 0.2233 gr. ont donné 0.4347 gr. CO_2 et 0.1284 gr. H_2O.
II. 0.4248 „ „ „ 0.8302 „ „ „ 0.2380 „ „
III. 0.2367 „ analysés d'après Kjeldahl ont neutralisé 21.05 c.c. d'acide à $^1/_{10}$ n.
IV. 0.1589 gr., oxydés avec une solution alcaline de $KMnO_4$, ont donné 0.3225 gr. $BaSO_4$.

Trouvé:	C I 53.10, II 53.30;	H I 6.21, II 6.22;	Az III 12.45;	S IV 27.88.
Calculé pour:	„ 53.10;	„ 6.20;	„ 12.39;	„ 28.32%.
C_4H_7AzCS				

La densité de vapeur, déterminée selon la méthode de V. Meyer, donna 4.191; la théorie est 3.914.

Le composé réduit une solution diluée neutre ou acide de $KMnO_4$ à la température ordinaire, il décolore l'eau de brome. La thio-urée de crotonyle fut obtenue de la manière ordinaire, c'est à dire par la dissolution de l'isosulfocyanate dans l'alcool, l'addition d'ammoniaque en excès et l'évaporation après quelque temps du liquide obtenu. Recristallisé

---

[1]) Wiener Sitzungsberichte 1886, p. 79.

Digitized by Google

dans l'eau, ce composé se présente sous forme d'aiguilles blanches, fondant à 64°. Il est très soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool, moins dans l'eau froide et fort peu dans l'éther sec.

L'analyse a donné les résultats suivants:

I. 0.2053 gr. ont donné 0.3470 gr. CO_2 et 0.1425 gr. H_2O.
II. 0.1285 gr. analysés d'après KJELDAHL ont neutralisé 19.50 c.c. d'acide à $^1/_{10}$ n.
III. 0.2583 gr. analysés d'après KJELDAHL ont neutralisé 39.35 c.c. d'acide à $^1/_{10}$ n.

Trouvé: C I 46.10; H I 7.71; Az II 21.25; III 21.30.
Calculé pour $CSAz_2H_3C_4H_7$: „ 46.15; „ 7.69; „ 21.54%.

J'ai trouvé décrit deux isosulfocyanates de crotonyle, obtenus tous les deux par la voie chimique, l'un par HOFMANN [1]), l'autre par CHARON [2]).

Il s'ensuit des données de HOFMANN et de CHARON, que l'isosulfocyanate de crotonyle, obtenu par moi des graines de Brassica napus, n'est pas identique avec un de leurs composés.

Le point de fusion de la thio-urée de HOFMANN est de 85°, celui de la thio-urée de CHARON est de 105°, tandis que la thio-urée préparée par moi, comme je l'ai déjà mentionné, se fond à 64°.

Afin d'étudier la structure de l'isosulfocyanate de crotonyle, j'ai prié M. le Prof. J. F. EYKMAN de bien vouloir exécuter la recherche réfractométrique avec son réfractomètre.

Les indices de réfraction de la thio-urée de crotonyle et de la thio-urée d'allyle furent déterminés pour les raies γ, β et α du spectre de l'hydrogène, et l'indice pour une raie d'onde infiniment grande (A) fut calculé de nβ et nα d'après la formule de CAUCHY. Les réfractions moléculaires furent calculées d'après les trois formules.

M. EYKMAN a trouvé les chiffres suivants, tous réduits pour le vide et pour 78.°1.

---

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. T. 7, p. 514.
[2]) Ann. Chim. Phys. (7). T. 17, p. 262.

Digitized by Google

thio-urée d'allyle.	thio-urée de crotonyle.
n γ 1.63454	1.60849
n β 1.61837	1.59411
n α 1.59362	1.57176
n A 1.56350	1.54456
$d_{78°.1}$ 1.1100	1.0638

Réfraction moléculaire d'après la formule (n — 1) M V.

γ 66.31	74.36
β 64.62	72.60
α 62.04	69.87
A 58.89	66.55

d'après la formule $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ M V.

γ 37.40	42.28
β 36.63	41.47
α 35.44	40.19
A 33.97	38.61

d'après la formule $\frac{n^2 - 1}{n + 0.4}$ M V.

γ 85.87	96.57
β 83.83	94.44
α 80.71	91.13
A 76.88	87.08

Les chiffres pour la réfraction moléculaire d'après les diverses formules et surtout ceux pour la dispersion rendent très vraisemblable l'homologie, de sorte que l'isosulfocyanate de crotonyle possède problablement la structure:

$$CH_2 : CH . CH_2 . CH_2 . Az : C : S$$

en acceptant pour l'isosulfocyanate d'allyle la structure:

$$CH_2 : CH . CH_2 . Az : C : S.$$

Digitized by Google

J'espère pouvoir constater bientôt avec certitude par des recherches chimiques la structure de l'isosulfocyanate des graines de Brassica napus. D'ailleurs je me propose d'étudier encore quelques composés non saturés à 4 atomes de carbone, en prenant comme point de départ l'isosulfocyanate de crotonyle.

Groningue, Mars 1901.

Laboratoire agricole de l'Etat.

Digitized by Google

Sur quelques dérivés éthyléniques[1])

PAR *M.* LOUIS HENRY.

Au cours de recherches qui se poursuivent dans mon laboratoire concernant l'action comparative des hydracides halogénés sur les éthers, les oxydes, etc., en chimie organique, j'ai eu l'occasion de faire réagir l'acide bromhydrique gazeux sur divers éthers d'alcools polyatomiques. Les faits qui ont été constatés en ce qui concerne la diacétine éthylénique me paraissent présenter un grand intérêt au point de vue pratique. C'est à ce titre que je les détache de l'étude générale, dont ils constituent une petite partie, pour les faire connaître dès à présent.

§ I. — La diacétine éthylénique $C_2H_4(C_2H_3O_2)_2$ absorbe, à la température ordinaire, l'acide bromhydrique gazeux et sec, avec la même énergie et la même rapidité que l'eau. Sans changer d'aspect, le liquide s'échauffe considérablement et augmente notablement de volume.

L'intensité de cette absorption et de la réaction chimique qui l'accompagne contraste vivement avec l'inertie relative que manifeste le même acide à l'égard de deux composés voisins du diacétate d'éthylène: l'acétate d'é-

---

[1]) Extrait des Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), n° 4, pp. 236—248, 1901.

Digitized by Google

thyle $H_3C.CH_2(C_2H_3O_2)$ et le diacétate éthylidénique $H_3C.CH(C_2H_3O_2)_2$.

Voici le détail d'une opération: 75 grammes de diacétine, soit une demi-molécule, ont été, sans refroidir, saturés d'acide bromhydrique gazeux et sec [1]). La température s'est élevée de 17° à 18° jusqu'à 90°. Le volume du liquide, qui était à l'origine de 70 centimètres cubes, s'est élevé, après son refroidisssment jusqu'à 18°, jusqu'à 87 centimètres cubes; immédiatement après la saturation, alors que le thermomètre marquait encore 80°, il était de 93 centimètres cubes. Quant au poids, il atteignait 120 grammes, alors que, théoriquement, par suite de l'absorption d'une demi-molécule-gramme d'acide HBr, il ne devait être que de 115 grammes. Il faut ajouter que la masse liquide fumait abondamment et tenait en dissolution de l'acide bromhydrique comme tel.

On voit que, dans ces conditions, la diacétine éthylénique absorbe une molécule d'acide bromhydrique.

L'action de l'eau suffit pour constater que celui-ci a déterminé une modification profonde dans la nature du composé éthylénique qui l'a condensé. La diacétine se dissout aisément dans l'eau; après avoir absorbé de l'acide bromhydrique, elle y est devenue insoluble, en partie.

Les produits de la réaction sont en effet de l'acide acétique et du bromo acétate d'éthylène $C_2H_4.(C_2H_3O_2)Br$.

$$\begin{array}{l} H_2C.C_2H_3O_2 \\ | \\ H_2C.C_2H_3O_2 \end{array} + HBr = \begin{array}{l} H_2C.Br \\ | \\ H_2C.(C_2H_3O_2) \end{array} + H.C_2H_3O_2.$$

L'acide acétique bouillant à 116° et la bromo-acétine éthylénique un peu au delà de 160° sous la pression ordinaire, il est aisé de séparer ces deux corps par quelques distillations fractionnées successives.

---

[1]) Aucun gaz n'est plus facile à préparer que HBr. On fait tomber du brome sec sur de la naphtaline; le gaz qui s'en échappe est dépouillé de toute trace de brome en passant au travers d'une éprouvette à pied remplie de balles de naphtaline fondue.

Digitized by Google

Des 120 grammes du produit brut de l'opération dont je viens d'exposer la marche, on a retiré, par la distillation jusqu'à 130°, 34 grammes, et de 150° à 165°, 80 grammes, au lieu de 30 grammes pour l'acide acétique et 82 grammes pour la bromo-acétine éthylénique.

Les produits obtenus dans cette opération sont remarquables de pureté. L'acide acétique l'est à ce point qu'il se prend aisément en cristaux par un léger abaissement de température. Quant au rendement, il est, comme on le voit, de ceux qui s'approchent, en fait aussi bien qu'en théorie, de l'intégralité.

On a trouvé dans la bromo-acétine éthylénique ainsi préparée 48.09 et 48.15 % de brome. La formule en demande 47.90.

§ II. — Le bromo-acétate d'éthylène $H_4C_2(C_2H_3O_2)Br$ constitue un liquide mobile, incolore et restant comme tel dans les conditions ordinaires d'éclairage, d'une odeur fraiche, agréable, d'une saveur douce et brûlante tout à la fois.

Sa densité à 9° est égale à 1.524.

Le bromo-acétate d'éthylène se congèle aisément en une masse cristalline formée de grandes aiguilles dans le mélange de neige carbonique et d'éther. La masse solide se fond à —13°.8.

Il bout sans décomposition à 162°—163° sous la pression de 769 millimètres, toute la colonne mercurielle dans la vapeur.

Le brome du composant $H_2C.Br$ jouit, dans le bromo-acétate d'éthylène, d'aptitudes réactionnelles plus intenses que dans le bromure d'éthyle $H_3C.CH_2Br$ correspondant.

Il fait aisément la double décomposition avec l'eau pour donner de la monobromhydrine éthylénique. Il en est de même des alcools méthylique, éthylique, etc.

Sa réaction avec divers composés métalliques est rapide, même à la température ordinaire. Avec les sels potassiques des acides gras notamment, et même avec le formiate, il fournit, d'une manière très nette, des acétines mixtes

Digitized by Google

$(C_2H_3O_2)CH_2 . CH_2C_nH_{2n-1}O_2)$. Je reviendrai, dans une communication spéciale, sur ces composés qui présentent, à divers points de vue, un véritable intérêt.

J'ajouterai encore que, quoique formé sous l'influence directe de l'acide bromhydrique gazeux, le bromo-acétate d'éthylène ne manifeste que de l'indifférence pour ce réactif. Celui-ci ne s'y dissout pas et n'y est absorbé que fort peu, contrairement à ce qui se passe avec le diacétate d'éthylène.

La bromo-acétine éthylénique n'est pas un composé inconnu. Elle a été obtenue, dès 1874 [1]), par M. E. Demole, par l'action prolongée de l'acide bromhydrique à chaud sur la monoacétine éthylénique $(HO)CH_2 . CH_2(C_2H_3O_2)$. M. Demole ne s'est guère arrêté à ce composé, dont il ne donne qu'une description fort sommaire. Depuis cette époque, il n'en a plus été question.

La bromo-acétine éthylénique est isomère avec le bromo-acétate d'éthyle

$$BrCH_2 . CH_2 . (O) . CO . CH_3$$
$$CH_3 . CH_2(O) . CO . CH_2Br.$$

Ces deux corps sont extérieurement analogues et très voisins en ce qui concerne les propriétés qui sont en relation directe avec le poids moléculaire, telles que la densité à l'état liquide et la volatilité. A 9°, la densité du bromo-acétate d'éthyle est 1.520, et ce corps bout à 160°, sous la pression de 770 millimètres, toute la colonne mercurielle dans la vapeur. Mais la différence de position du fragment $BrCH_2$ vis-à-vis du composant $>CO$ détermine entre eux des différences considérables sous certains rapports:

1° Au point de vue physique.

a) Quant à l'odeur. La bromo-acétine exhale une odeur fraiche, éthérée, tandis que le bromo-acétate d'éthyle pique

---

[1]) Liebig's Annalen der Chemie, T. CLXXIII, p. 121.

Digitized by Google

et fait larmoyer, à la façon des corps qui renferment fort rapprochés les systèmes $>CO$ et $.\overset{|}{\underset{|}{C}}Br$.

b) Quant à la congélabilité et la fusibilité. Le bromo-acétate d'éthyle se congèle aisément aussi en une masse cristalline blanche dans le mélange de neige carbonique et d'éther. Mais la masse solide se fond plus aisément que celle de son isomère; son point de fusion m'a paru être situé à —38°.

2° Au point de vue chimique. Quant à l'aptitude réactionnelle du brome dans le composant $Br\overset{|}{C}H_2$

$$BrCH_2 . CH_2 . (O) . CO . CH_3.$$
$$BrCH_2 . CO . (O) . CH_2 . CH_3.$$

Quelque intense que soit cette aptitude dans la bromo-acétine éthylénique, elle l'est encore davantage dans le bromo-acétate d'éthyle, à cause du voisinage plus immédiat du composant oxygéné OC . O. J'ai fait voir ces différences en ce qui concerne le chlore dans le chloro-acétate d'éthyle monochloré biprimaire [1]) $\begin{matrix} ClCH_2 . CH_2 \\ ClCH_2 . CO \end{matrix}>O.$

§ III. — L'iodo-acétate d'éthylène $IH_2C . CH_2(C_2H_3O_2)$. On l'obtient aisément par la réaction du bromo-acétate sur l'iodure de sodium.

Voici le détail d'une opération: 73 grammes de diacétine éthylénique, soit une demi-molécule, ont été saturés d'acide bromhydrique gazeux, en quantité justement nécessaire. On y a ajouté immédiatement après 75 grammes d'iodure de sodium sec, pulvérulent. Celui-ci se dissout en grande partie. La liqueur brunit. On a chauffé la masse, dans un ballon, au bain de sable, pendant environ une heure à l'ébullition.

Il s'est fait au sein de la liqueur fortement brune une

---

[1]) Comptes rendus, etc., T. XCVII, p. 1308, année 1883.

Digitized by Google

précipitation de bromure potassique. Après refroidissement, par l'addition de l'eau pour dissoudre les sels et l'acide acétique, il se précipite une huile lourde, de couleur foncée. On en recueille 100 grammes. Celle-ci étant de l'iodo acétate d'éthylène, il en aurait fallu 107 grammes. Après un lavage à SO_2 aq pour la décolorer, il en restait 80 grammes. Après dessiccation à l'aide de $CaCl_2$, on les distille sous pression raréfiée. Sous une pression de 60 millimètres, ce composé a bouilli d'une manière constante à 110°. C'est de l'iodo-acétate éthylénique.

On y a trouvé 59.50 % d'iode. La formule $ICH_2 . CH_2 (C_2H_3O_2)$ en demande 59.34 %.

Je suis persuadé que la réaction du bromo-acétate d'éthylène, lui-même et seul, fournirait des résultats plus avantageux encore.

L'iodo-acétate d'éthylène constitue un liquide incolore, brunissant légèrement à la lumière, d'une saveur piquante, d'une agréable odeur fraiche. Sa densité à 20° est égale à 2.441. Il bout sans décomposition sensible à 184° fixe sous la pression de 748 millimètres, et à 110° sous la pression de 60 millimètres. Il se congèle aisément par le froid.

On en obtient facilement de l'iodhydrine éthylénique $(HO)C_2H_4I$ sous l'action de l'eau ou mieux de l'alcool méthylique. (Voir plus loin.)

D'une manière générale, l'iode du système $I\underset{|}{C}H_2$ présente dans ce corps une grande aptitude réactionnelle. L'acide iodhydrique gazeux transforme ce composé en iodure d'éthylène, ainsi que l'a reconnu M. Simpson, qui a mis au jour ce composé en 1860 [1]). Il l'a obtenu par l'action de l'acide de HI gazeux sur un mélange équimoléculaire de glycol et d'acide acétique. La description qu'il en donne est des plus sommaires.

---

[1]) Liebig's Annalen der Chemie, T. CXIII, p. 123.

Digitized by Google

§ IV. — **Monobromhydrine éthylénique** $(HO)CH_2.CH_2Br$. La monobromhydrine s'obtient aisément par l'action de l'eau ou des alcools inférieurs sur le bromo acétate d'éthylène.

J'ai obtenu les meilleurs résultats de l'emploi de l'alcool méthylique.

Voici le détail d'une opération: On a chauffé au bain d'eau, dans un appareil à reflux, 83 grammes de bromo-acétate d'éthylène, soit une demi-molécule-gramme, avec 50 grammes d'alcool méthylique ordinaire, desséché au préalable sur du carbonate de potassium et rectifié. C'est trois fois plus que la quantité théoriquement nécessaire.

Après moins d'une heure de chauffe, l'addition de l'eau à une partie du liquide ne déterminant plus aucune précipitation, on a conclu que la réaction était terminée.

Soumis à la distillation, le liquide a commencé à bouillir vers 50°. Il passe d'abord de l'acétate de méthyle et de l'alcool méthylique. De 140° à 150°, mais surtout vers 146°—147°, il passe de la monobromhydrine éthylénique. On a recueilli finalement 52 grammes passant à ces températures, ce qui correspond à un rendement d'environ 88 %.

Dans une autre opération, on a chauffé aussi 83 grammes de bromo-acétine éthylénique avec 32 grammes d'alcool méthylique — soit le double seulement de la quantité théoriquement nécessaire — préalablement desséché à l'aide de la chaux vive. Il a fallu chauffer dans les mêmes conditions pendant plus longtemps. Après deux heures, la réaction était terminée. On a recueilli à la distillation 57 grammes de monobromhydrine passant de 140° à 150°, au lieu de 62 grammes, qui représentent la quantité théoriquement nécessaire, soit un rendement d'environ 91 %.

L'expérience a constaté qu'il n'est pas nécessaire d'employer une proportion plus considérable d'alcool méthylique. Dans une opération où l'on avait chauffé 83 grammes de bromo-acétine avec 100 grammes d'alcool méthylique du commerce, anhydre, mais sans dessiccation spéciale au pré-

Digitized by Google

alable, la réaction n'a été ni plus rapide ni plus avantageuse quant au rendement.

L'expérience a constaté également qu'il n'est pas possible de remplacer l'alcool méthylique par l'alcool éthylique, même aqueux. Sans doute, il réagit aussi en donnant de la monobromhydrine éthylénique et en se transformant en acétate d'éthyle, mais sa réaction est beaucoup plus lente, sans fournir un rendement meilleur. Des faits du même genre ont été constatés quant à l'action des ces alcools sur la diacétine éthylénique elle-même [1]).

On remarquera que, dans ces réactions des alcools, le composant acétate $H_2C.(C_2H_3O_2)$ est seul affecté.

L'action de l'eau elle-même sur la bromo-acétine éthylénique est plus rapide que celle de l'alcool méthylique. Il en résulte également de la monobromhydrine éthylénique; mais le rendement de l'opération est moins avantageux qu'avec l'alcool méthylique parce que l'eau, spécialement en présence de l'acide acétique libre, porte également son action sur le côté éther haloïde $BrCH_2$ pour déterminer finalement du glycol.

Dans une opération, on a chauffé au bain de sable 41 grammes de bromo-acétine, soit un quart de molécule, avec 31 grammes d'eau, ce qui équivaut à 8 molécules. Après quinze minutes d'ébullition, les deux tiers des acides HBr et $C_2H_4O_2$ étaient mis en liberté; après une demi-heure, leur expulsion était totale.

Dans une des premières opérations réalisées de cette manière, on a chauffé 167 grammes de bromo-acétine, soit une molécule, avec 100 grammes d'eau, ce qui représente presque 6 molécules. Après quinze minutes de caléfaction au bain d'eau, toute la quantité de bromo-acétine avait disparu et était entrée en solution. La neutralisation de

---

[1]) Voir ma notice Sur la préparation du glycol éthylénique (Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, T. XXXII (3), p. 402, année 1896).

Digitized by Google

cette liqueur acide a déterminé la précipitation d'un liquide insoluble, qui a été de nouveau chauffé avec 100 grammes d'eau. Sa disparition a été rapide. De la liqueur neutralisée par le carbonate potassique, on a extrait la monobromhydrine formée par l'éther. On en a retiré ainsi 80 grammes au lieu de 125, qui constituaient le rendement intégral. Cette quantité correspond à 64 % du rendement théorique.

Des eaux mères provenant de différentes opérations, on est parvenu à retirer une cinquantaine de grammes de glycol. On voit que la quantité de ce composé qui se forme dans ces circonstances est loin d'être négligeable.

En résumé, on obtient aisément la monobromhydrine éthylénique en chauffant pendant quelque temps la monobromo-acétine éthylénique avec de l'alcool méthylique.

La monobromhydrine que l'on obtient ainsi est remarquable de pureté. Elle bout à la température de 149°—150°, sous la pression de 750 millimètres, toute la colonne mercurielle dans la vapeur. Sa densité à 17° est 1.685.

On y a trouvé 64.15 et 63.97 % de brome. La formule en demande 64 %.

J'ai déjà fait connaître avec quelle facilité et quelle rapidité s'obtient la diacétine éthylénique dans la réaction du bibromure d'éthylène sur l'acétate potassique fondu en présence de l'acide acétique glacial.

On vient de voir combien il est aisé de transformer cette diacétine en bromo-acétine et celle-ci en monobromhydrine éthylénique. La monobromhydrine, à laquelle on arrive aisément et avantageusement par cette voie, me paraît appelée à jouer un rôle important dans la préparation d'un grand nombre de dérivés éthyléniques. Je ne doute pas qu'elle fasse prochainement son apparition dans les catalogues des produits chimiques scientifiques, où l'on ne trouve à présent que la monochlorhydrine à un prix vraiment exorbitant [1]).

---

[1]) 62 M. les 100 grammes (Kahlbaum).

Digitized by Google

Il n'est personne qui ne pensera à passer directement du bibromure d'éthylène à la bromo-acétine éthylénique. Celle-ci devrait être le produit de la réaction du bibromure sur l'acétate potassique, à molécules égales.

$$BrCH_2 - CH_2Br + KC_2H_3O_2 = BrCH_2 - CH_2(C_2H_3O_2) + KBr.$$

On voit parfois, en effet, le bibromure $C_2H_4Br_2$ donner lieu à des réactions incomplètes de cette sorte, notamment avec le pentachlorure d'antimoine, qui le transforme en chloro-bromure éthylénique $ClCH_2 . CH_2Br$[1]).

Il est regrettable que les choses ne se passent pas ainsi avec l'acétate potassique. Quelle qu'en soit la quantité employée, sa réaction sur le bibromure, en présence de l'acide acétique, est toujours complète. L'expérience directe en a été faite à diverses reprises. Voici le résultat précis de l'une des opérations qui ont été réalisées dans ce but.

On a chauffé au bain de sable, dans un ballon muni d'un tube réfrigérant, une molécule de bibromure d'éthylène avec une molécule d'acétate potassique, préalablement fondu, en fragments, plus une trentaine de grammes d'acide acétique glacial. La réaction est terminée après une bonne demi-heure, et toute la masse liquide remplie de bromure potassique pulvérulent. Le tout a d'abord été soumis à la distillation au bain d'air, à la fin, sous pression réduite. Du liquide ainsi obtenu, on a obtenu, par la distillation fractionnée, 64 grammes d'un produit passant de 175° à 188° sous la pression ordinaire. Ce produit est de la diacétine éthylénique. Il en aurait fallu théoriquement 73 grammes. Les 9 grammes constituant le déficit sont restés dans la partie liquide, mélange de bibromure (éb. 132°) et d'acide acétique (éb. 116°), recueillie avant la diacétine.

---

[1]) Lössner, Journal für praktische Chemie, T. XIII (2), p. 421, année 1876.

Digitized by Google

S'il s'était formé de la bromo-acétine éthylénique, on aurait dû en recueillir théoriquement 167 grammes. J'attribue ce mode de réaction du bibromure éthylénique, vis-à-vis de l'acétate potassique, à la recrudescence d'aptitude réactionnelle que détermine dans le brome du composant H_2CBr du bromo acétate éthylénique, le voisinage relatif de l'oxygène du composant $H_2C.(C_2H_3O_2)$, voisinage relatif que fait bien apparaître la formule

$$\begin{array}{l} H_2C\ \ Br. \\ H_2C.O.CO.CH_3. \end{array}$$

§ V. — Iodhydrine éthylénique $ICH_2.CH_2(OH)$. On l'obtient aisément par la réaction du bromo-acétate d'éthylène $BrCH_2.CH_2(C_2H_3O_2)$ sur l'iodure de sodium en présence de l'alcool méthylique. Voici le détail d'une opération.

On a chauffé au bain d'eau, dans un ballon muni d'un tube servant de réfrigérant, pendant une demi-heure, environ 83 grammes, une demi-molécule de bromo-acétate d'éthylène avec 75 grammes d'iodure sodique et 100 grammes d'alcool méthylique. Il se fait, après peu de temps, une abondante précipitation de bromure potassique que l'on écarte par filtration. C'est l'indice de la formation d'iodo-acétine éthylénique $ICH_2.CH_2(C_2H_3O_2)$.

On a continué à chauffer le liquide filtré dans les mêmes conditions pendant environ deux heures, dans le but de déterminer la réaction de l'alcool méthylique sur l'iodo-acétine éthylénique. Puis on a expulsé la plus grande partie de l'alcool méthylique par la distillation. Il a passé à l'origine de l'acétate méthylique. L'eau a précipité du liquide restant 50 grammes d'une huile brune; par l'éther, on a encore retiré de ces eaux une trentaine de grammes, en tout 80 grammes d'iodhydrine éthylénique brute au lieu de 86 grammes, selon la théorie. On les décolore aisément à l'aide de SO_2 aq.

Digitized by Google

Je n'ajouterai rien à la description que j'ai donnée précédemment de l'iodhydrine éthylénique [1]). Je tiens cependant à rectifier l'erreur qu'elle contient quant à la densité de ce composé: à la température de 20°, sa densité est 2.905 au lieu de 2.1649, comme il est indiqué pour la température de 18°.6. Probablement que le chiffre 9 a été remplacé par distraction par 1 dans la composition.

Je tiens à constater toute la part qui revient, au point de vue expérimental, dans ces recherches, à mon zélé préparateur, M. Auguste Dewael, et à lui adresser à cette occasion tous mes remerciements.

---

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e sér., T. XVIII, p. 183, année 1889.

Digitized by Google

Sur les dérivés éthyléno-éthyliques et éthyléno-acétiques [1]),

PAR *M.* LOUIS HENRY.

Notice préliminaire.

J'ai constaté précédemment [2]) que le nitrile butyrique normal γ-chloré $ClCH_2 . CH_2 . CH_2 . CN$ se transforme, en perdant HCl sous l'action des alcalis caustiques, non pas en nitrile crotonique $H_2C = CH . CH_2 . CN$, mais, à la suite de la fermeture de la chaîne carbonée, en nitrile éthyléno-acétique $\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!CH . CN$. Pour n'être pas sans exemple, ce fait n'en est pas moins remarquable.

J'ai songé à profiter de ce corps pour faire l'étude comparative des dérivés isobutyliques et isobutyriques d'une part $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>\!CH . C.....$ et des dérivés éthyléno-éthyliques et éthyléno-acétiques $\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!CH . C.....$

---

1) Extrait des Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences). N°. 4, pp. 249—252, 1901.

2) Sur les nitriles-alcools aliphatiques, p. 218. (Mémoires in-8° de l'Acad. royale de Belgique, T. LVII, année 1898.

Digitized by Google

d'autre part, le système tricarboné $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>\!CH.C$..... des premiers devenant $\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!CH.C$..... dans les seconds. Cette comparaison permettra de déterminer dans un cas très simple l'influence de la fermeture d'une chaîne carbonée, à la suite de l'élimination de H_2, sur les propriétés de la molécule totale et notamment sur ses propriétés physiques.

Un de mes élèves, M. Paul Dalle, de l'Institut des Frères des écoles chrétiennes, s'est chargé d'accomplir cette tâche.

Pour prendre date et lui permettre de continuer ainsi en plein repos ses recherches, je crois utile de faire connaître sommairement, par cette notice préliminaire, les résultats auquels M. Dalle est arrivé jusqu'ici.

L'hydrogénation vive par le sodium et l'alcool anhydre a transformé le nitrile éthyléno acétique $\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!CH.CN$ en amine éthyléno-éthylique $\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!CH.CH_2(NH_2)$. Celle-ci est un liquide présentant les propriétés ordinaires de cette classe de corps, soluble dans l'eau et bouillant dans les conditions ordinaires à 88°.

Sous l'action de l'acide azoteux, l'amine éthyléno-éthylique fournit l'alcool correspondant $\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!CH.CH_2(OH)$, alcool éthyléno-éthylique ou triméthylène-carbinol. C'est un liquide analogue à l'alcool isobutylique bouillant sous la pression de 756 millimètres vers 130°. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 2.49; la densité calculée est 2.48.

Le trichlorure de phosphore transforme aisément l'acide éthyléno-acétique en son chlorure $\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!CH.C\!<\!\!\begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix}$.

Le chlorure éthyléno-acétique constitue un liquide bouillant à 120°—122° sous la pression de 754 millimètres.

Digitized by Google

Le rendement en alcool par l'action de l'acide nitreux sur l'amine est peu avantageux. On peut espérer que la réduction du chlorure acide par l'hydrogène naissant donnera de meilleurs résultats. C'est ainsi que tout récemment, M. Perkin a préparé le tétraméthylène-carbinol

$$\begin{matrix} H_2C\,.\,CH_2 \\ H_2\dot{C}\,.\,\dot{C}H\,.\,CH_2(OH) \end{matrix} \quad \text{Eb. } 143^\circ\text{—}144^\circ.$$

De la comparaison des dérivés à chaîne ramifiée $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>\!C-$ avec les dérivés cycliques $\begin{matrix} H_2C \\ H_2\dot{C} \end{matrix}\!\!>\!C-$ on peut, dès à présent, tirer cette conséquence que l'élimination de H_2 élève notablement le point d'ébullition, d'au moins 20°. Cette élévation paraît être plus forte dans les dérivés se rattachant à l'acide éthyléno-acétique où l'hydrogène fixé sur C fait défaut, que dans ceux se rattachant à l'alcool où existe le système $H_2\underset{|}{C}$-.

C'est ce qui résulte du tableau suivant:

Dérivés: $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>\!CH-$			Dérivés: $\begin{matrix} H_2C \\ H_2\dot{C} \end{matrix}\!\!>\!CH-$			Différence:
			Nitrile.			
-CN	Eb.	108°.	-CN	Eb.	135°.	27°.
			Amine.			
$H_2\underset{\vert}{C}\,.\,NH_2$	„	67°.	$H_2\underset{\vert}{C}\,.\,NH_2$	„	88°.	21°.
			Alcool.			
$H_2\underset{\vert}{C}\,.\,OH$	„	108°.	$H_2\underset{\vert}{C}\,.\,OH$	„	130°.	22°.
			Acide.			
$O\underset{\vert}{C}\,.\,OH$	„	155°.	$O\underset{\vert}{C}\,.\,OH$	„	182°.	27°.

Digitized by Google

Chlorure acide.

OCCl	Eb. 92°.	OC . Cl	Eb. 120°.	28°.

Ether éthylique.

OC . OC_2H_5	„ 110°.	OC . OC_2H_5	„ 134°.	24°.

De la comparaison de ces deux ordres de dérivés, on pourra probablement aussi tirer une conséquence générale en ce qui concerne la fusibilité.

Mars 1901.

Digitized by Google

Sur l'isopropanol-amine $H_3C.CH(OH).CH_2(NH_2)$ [1])

PAR *M.* EDGAR PEETERS.

Il y a quelques années, M. LOUIS HENRY a fait connaître une méthode remarquable de préparation synthétique d'alcools nitrés, à savoir la condensation des aldéhydes aliphatiques avec les nitro-paraffines [2]).

Cette méthode est du genre le plus pratique; aussi la classe des alcools nitrés, à peine entrevue jusque-là, est-elle représentée aujourd'hui par un nombre assez notable de composés divers.

Les nitro-paraffines se transforment, comme on sait, en amines par voie de réduction hydrogénée. On pouvait prévoir que les alcools nitrés se transformeraient, dans les mêmes conditions, en amines-alcools.

La réaction paraissait devoir être avantageuse en ce sens qu'elle ne pouvait fournir en fait d'amines qu'un composé renfermant le groupement $H_2N.\overset{|}{\underset{|}{C}}$. correspondant au groupement carbo-nitré $NO_2.\overset{|}{\underset{|}{C}}$.

L'expérience a pleinement confirmé cette prévision, et aujourd'hui la classe si intéressante des composés amines-alcools, représentée jusqu'ici presque exclusivement par

---

[1]) Extrait des Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), n°. 1, pp. 9—16, 1901.

[2]) Voir les Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, à partir de 1895.

Digitized by Google

l'éthanol-amine de KNORR, $(HO)CH_2 . CH_2(NH_2)$, est en voie de se constituer largement.

J'ai reçu de M. LOUIS HENRY la tâche de soumettre à la réduction, non le plus simple, mais le plus aisé à obtenir des alcools nitrés, le nitro-isopropanol, $H_3C . CH(OH) . CH_2(NO_2)$, produit de la condensation de l'éthanal $H_3C . CH = O$ avec le nitro-méthane $H_3C . NO_2$ [1]).

J'ai d'abord mis en œuvre la méthode de BÉCHAMP que VICTOR MEYER a employée avec succès [2]) pour transformer le nitro-éthane en éthylamine, le fer en présence de l'acide acétique aqueux.

L'introduction du nitro-propanol, par petites portions successives, dans ce mélange détermine une réaction des plus vives. Il est nécessaire de refroidir soigneusement. La réaction est terminée alors que l'on cesse de percevoir l'odeur irritante de l'alcool nitré; 20 grammes de celui-ci ont nécessité environ 70 grammes de fer et une dizaine d'heures de réaction.

L'introduction d'une lessive de soude caustique dans la masse liquide y détermine la formation d'un précipité considérable d'hydroxyde ferrique qui enveloppe l'alcoolamine mise en même temps en liberté. On chasse celui-ci par la distillation. Les eaux alcalines sont saturées par de l'acide chlorhydrique et doucement évaporées pour en diminuer le volume.

---

[1]) Ces recherches ont été faites en partie pendant l'été de 1900.

Dans une notice présentée à l'Académie royale des sciences de Belgique, dans sa séance du mois d'août 1900 et insérée au Bulletin de cette séance, page 591, M. LOUIS HENRY annonce que j'ai obtenu par voie de réduction l'isopropanol-amine, éb. 160° sous pression ordinaire, de l'alcool isopropylique mononitré $CH_3 . CH(OH) . CH_2(NO_2)$.

Je tiens à constater ce fait parce que dans le Bulletin de la Société chimique de Berlin, séance du 8 octobre 1900, page 2825, M. ÉDOUARD STRAUSS fait connaître qu'il a obtenu l'amino-propanol (2—1) par la réduction de l'isonitroso-acétone $CH_3 . CO . CH = N(OH)$. M. STRAUSS mentionne d'ailleurs en note la réaction que j'ai réalisée et le point d'ébullition que j'ai attribué à mon isopropanol-amine.

[2]) LIEBIG's Annalen der Chemie, t. CLXXI, p. 22.

Digitized by Google

L'amine-alcool est chassée à nouveau de son sel par un alcali. On l'extrait de sa solution aqueuse par l'alcool en présence du carbonate potassique. L'expulsion de l'alcool par la distillation laisse l'amine-alcool à l'état d'hydrate. Quelques distillations fractionnées, exécutées avec soin, permettent de l'obtenir à l'état anhydre.

Je n'ai obtenu, en suivant cette méthode, que des résultats médiocrement satisfaisants, environ 15 % du rendement théorique.

La réduction par l'étain et l'acide chlorhydrique aqueux m'a donné de meilleurs résultats: le rendement s'est élevé jusqu'à 40 %.

On opère comme il a été indiqué précédemment, sauf que l'on remplace, pour saturer d'abord l'acide chlorhydrique et décomposer le sel stanneux, les alcalis par de la chaux hydratée.

L'analyse de l'isopropanol-amine $H_3C . CH(OH) . CH_2(NH_2)$ ainsi obtenue a fourni les résultats suivants:

0.1420 gr. de subst. ont donné 0.2506 gr. de CO_2 et 0.1642 gr. de H_2O.
0.1501 gr. „ „ „ „ 0.2676 gr. de CO_2 et 0.1690 gr. de H_2O.
0.0600 gr. „ „ „ annoncé par HCl titré 0.0111 gr. d'azote.

Trouvé: C 48.12, 48.61; H 12.87, 12.43; N 18.50.
Calculé pour C_3H_9ON: „ 48.01 ; „ 12.00 ; „ 18.67.

L'isopropanol-amine constitue un liquide incolore, plus ou moins épais, d'une odeur fade de poisson, d'une saveur légèrement caustique.

Sa densité à l'état liquide est égale, à 18°, à 0.973.

Elle bout fixe, sous la pression de 750 millimètres, à 160°—161°, toute la colonne mercurielle dans la vapeur.

C'est le point d'ébullition que lui assigne l'analogie. Il y a, en effet, entre l'éthanol-amine de Knorr et l'isopropanol-amine, les mêmes relations de composition qu'entre le glycol éthylénique et le glycol isopropylénique.

$(HO)CH_2 — CH_2(OH)$ Eb. 197°
$H_3C — CH(OH) — CH_2(OH)$ 188° > —9°

$(HO)CH_2 — CH_2(NH_2)$ Eb. 171°
$H_3C — (HO)CH — CH_2(NH_2)$ 161° > —10°

Digitized by Google

On voit que la méthylisation du fragment $(HO)CH_2$. exerce dans les deux composés la même influence sur la volatilité du produit primitif.

J'ai pris la densité de la vapeur de ce corps dans différentes circonstances.

A. D'abord par la méthode de Hofmann à diverses températures.

1° Dans la vapeur d'eau à 100°.

Subst. 0.0210 gr., press. bar. 740 mm., merc. soulevé 624 mm., tens. de la vap. 116 mm., vol de la vap. 78 cc.

La densité trouvée est 1.86.

2° Dans la vapeur d'alcool amylique à 130°.

Subst. 0.0210 gr., press. bar. 740 mm., merc. soulevé 607 mm., tens. de la vap. 133 mm., vol. de la vap. 80 cc.

La densité trouveé est 1.71.

3° Dans la vapeur d'aniline à 185°.

Subst. 0.0210 gr., press. bar. 740 mm., merc. soulevé 562 mm., tens. de la vap. 178 mm., vol. de la vap. 90 cc.

La densité trouvée est 1.27.

La densité calculée pour le poids moléculaire 75 est 2.59.

On voit par la comparaison de ces chiffres que, dans ces conditions, la vapeur de l'isopropanol-amine est dissociée. Cette dissociation peut s'opérer dans deux sens:

a) Aux dépens du composant alcool (HO)CH, pour fournir de l'eau et de l'allyl-amine:

$$H_3C . CH(OH) . CH_2(NH_2) = H_2O + H_2C = CH . CH_2(NH_2).$$

b) Plus probablement aux dépens des composants alcool $(OH)\overset{|}{\underset{|}{C}}H$ et amine $(H_2N)\overset{|}{\underset{|}{C}}H_2$ simultanément, pour fournir de l'eau et de la propylène-imine: $H_3C . \underset{\underset{NH}{\diagup\diagdown}}{CH . CH_2}$

$$H_3C . CH(OH) . CH_2(NH_2) = H_2O + CH_3 . \underset{\underset{NH}{\diagup\diagdown}}{CH . CH_2}$$

Digitized by Google

Quoi qu'il en soit, la densité de la vapeur pour une dissociation totale correspond à 1.29.

On voit qu'il en est ainsi à la température d'ébullition de l'aniline, à 185°. La dissociation n'est que partielle à 100° et à 130°; on voit aussi qu'elle atteint une fraction d'autant plus considérable de la molécule que la température est plus élevée.

B. Par la méthode cryoscopique, dans l'eau, à l'aide de l'appareil de Beckmann.

0.1019 gr. de subst., 25 gr. d'eau, abaissement du pt. de congél. de 0°.10.
0.2150 gr. de subst., mêmes conditions, abaissement de 0°.21.

Ces indications correspondent respectivement à un poids moléculaire de 77 et 77.4.

Le poids moléculaire vrai, correspondant à $H_3C.(HO)HC.CH_2(NH_2)$, est 75.

L'isopropanol-amine forme avec l'eau un hydrate à la façon des amines. On voit que cet hydrate est complètement dissocié dans ces conditions.

C. Par la méthode de Meyer à la température d'ébullition de l'aniline.

J'ai trouvé, par deux fois, pour la densité de la vapeur 3.72 et 3.82, le volume gazeux, recueilli et mesuré sur l'eau à la température de 18°, étant, pour 0.133 gr. de substance, respectivement 29.2 cc. et 28.6 cc.

On voit que ces chiffres dépassent notablement la densité normale 2.59, correspondant à la formule

$$H_3C.CH(OH).CH_2(NH_2).$$

Il est permis d'admettre que le composé, à la fois amine et alcool, se combine avec lui-même pour former des molécules complexes.

Une molécule double, la plus simple susceptible d'exister, correspondrait à un poids moléculaire 150 et à une densité de vapeur 5.18. Cela étant, il faut admettre que, sous la pression ordinaire, la dissociation de ces molécules doubles se produit dans une mesure déjà considérable.

Digitized by Google

L'indice de réfraction de ce corps, pris dans l'appareil de PULFRICH à 18°, a été trouvé égal à 1.45; ce qui correspond, pour l'indice de réfraction moléculaire, à 20.73. La théorie demande 21.63.

L'isopropanol-amine se dissout aisément dans l'eau en s'échauffant et en produisant, selon toute vraisemblance, un hydrate. Elle se dissout aussi dans l'alcool en toutes proportions, mais elle est presque totalement insoluble dans l'éther ordinaire.

L'isopropanol-amine cumule dans sa molécule les propriétés des alcools et des amines.

Le chlorure de benzoyle $H_5C_6 . COCl$ — réaction de BAUMANN-SCHOTTEN — permet de mettre, en un coup, ces caractères en évidence. On en obtient le dérivé dibenzoïque $\begin{array}{l} H_2C . NH(CO . C_6H_5) \\ | \\ CH_3 . HC . O(CO . C_6H_5) \end{array}$ qui cristallise en lames légères, très solubles dans l'alcool et dans la pétroléine à chaud, moins solubles dans l'éther et presque insolubles dans l'eau.

Ce corps fond à 87°.

Son analyse a fourni les résultats suivants:

0.1821 gr., de subst. 0.4761 gr. de CO_2 et 0.1288 gr, de H_2O.
0.1350 gr., de subst. 0.3508 gr. de CO_2.
0.2794 gr., de subst., méthode de KJELDAHL, 0.1434 gr. d'azote.
0.2775 gr., de subst. 0.01419 d,azote.

D'où l'on déduit:

Trouvé:	C 71.31. 70.94;	H 7.85;	N 5.13. 5.11;
Calculé pour $C_{17}H_{17}ON$:	„ 72.07 ;	„ 6.00;	„ 4.94

Le chlorhydrate de l'isopropanol-amine s'unit au chlorure platinique pour former un sel jaune, fusible vers 195°, très peu soluble dans l'éther, plus soluble dans l'alcool, mais aisément soluble dans l'eau. J'ai trouvé 34.32 % et 34.42 % de platine. La formule

$$(H_3C . CH(OH) . CH_2(NH_2), HCl)_2 PtCl_4$$

en demande 34.95.

Digitized by Google

L'isopropanol-amine s'ajoute à l'acide picrique pour former un beau sel susceptible de cristalliser en gros cristaux jaunes, peu solubles dans l'éther, la benzine et l'eau, assez solubles dans l'alcool et fondant vers 142°.

Je n'ai pas pu obtenir de sels cristallins avec l'acide acétique ni avec l'acide nitrique.

Ce travail a été fait au laboratoire de chimie organique de l'Université de Louvain. Je me fais un devoir d'exprimer ma reconnaissance à M.M. les professeurs Louis et Paul Henry pour la bienveillance efficace qu'ils m'ont témoignée dans le cours de ces recherches.

Louvain, le 22 novembre 1900.

Digitized by Google

BLANK

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

L'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur la solution aqueuse de formaldéhyde [1],

PAR *M.* G. H. COOPS.

Des recherches, que nous publierons plus tard plus amplement peut-être, nous obligèrent à préparer l'alcool chloro-méthylique, CH_2ClOH, un corps que M. LÖSEKANN croyait avoir obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur une solution aqueuse de formaldéhyde. En même temps il se forme, suivant cet expérimentateur, l'éther oxy-chloro-méthylique, $HO . CH_2 . O . CH_2Cl$ [2]).

Mais en voulant nous procurer l'alcool chloro-méthylique, il devint bientôt évident, que LÖSEKANN devait avoir commis certaines inexactitudes, de sorte que nous avons commencé par une nouvelle recherche de l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur une solution aqueuse de formaldéhyde.

[1]) Thèse pour obtenir la grade de docteur en chimie à l'Université d'Utrecht. (1901).

[2]) Chem. Zeitung XIV, 1408.

Digitized by Google

I. *La préparation de l'alcool chloro-méthylique suivant les indications de* Lösekann.

Pour préparer l'alcool chloro-méthylique, que Lösekann croit avoir obtenu, nous nous sommes servis d'une solution aqueuse de formaldéhyde d'environ 44 p. 100 [1]).

La détermination quantitative de la formaldéhyde eut lieu d'après la méthode suivante: 100 c. c. d'ammoniaque (p. s. = 0.98) furent ajoutés à 10 c. c. ou 11.2354 gr. de la solution de formaldéhyde, pour convertir celle-ci en hexaméthylène-tétramine, $(CH_2)_6Az_4$. Ce mélange évaporé après un jour au bain-marie donna 3.8624 gr. de $(CH_2)_6Az_4 = 44.18$ p. 100 de formaldéhyde.

20 c. c. de la solution de formaldéhyde furent saturés de HCl. Après quelques temps il se sépara un composé liquide de formaldéhyde et d'acide chlorhydrique. Le même phénomène se présente, quand on traite de la même façon une plus grande quantité de la solution. Cependant une solution, saturée seulement partiellement d'acide chlorhydrique gazeux, dépose en séjournant un produit de polymérisation de la formaldéhyde; Lösekann, qui le trouva aussi, le nomma *hexa-oxyméthylène*, sans cependant prouver cette constitution. Pour le point de fusion nous trouvâmes 171° à 172°, correspondant à celui du trioxyméthylène [2]).

Le liquide formé fut isolé au moyen d'une pipette et distillé. La distillation commença à environ 45°, pourtant la plus grande partie passa entre 55° et 70°; à 84° environ du trioxyméthylène se déposa. En arrêtant maintenant la distillation, le reste se solidifia par le refroidissement; probablement des particules d'eau, qui étaient restées dans le liquide, le décomposèrent en acide chlorhydrique et en trioxy-

---

[1]) Lösekann n'a pas communiqué la concentration des solutions, qu'il a employées.

[2]) Beilstein, Handbuch der Org. Chemie, 3e Edition, I, 910.

Digitized by Google

méthylène. C'est pourquoi le produit formé fut séché dans la suite sur du chlorure de calcium fondu [1]).

De 100 c. c. de la solution de formaldéhyde nous obtînmes environ 50 gr. du composé de formaldéhyde et d'acide chlorhydrique gazeux.

Pendant la saturation avec HCl la solution de CH_2O était refroidie par de l'eau [2]).

La distillation du liquide séché commença aussi à environ 45°; la plus grande partie passa entre 55° et 70°; à 85° environ beaucoup de trioxyméthylène se sépara, ce qui ne pouvait pas être causé maintenant par la présence d'eau, mais doit être considéré comme la suite de la décomposition que le liquide subit par la distillation sous la pression atmosphérique.

Ce qui resta dans le ballon au-dessus de 85° *ne se figea pas* alors.

Le distillatum montait à environ 25 à 30 $^0/_0$ du produit primitif.

L'alcool chloro-méthylique.

Ce qui était resté dans le ballon devait contenir suivant Lösekann l'alcool chloro-méthylique. Pourtant les analyses conduisent à une autre conclusion.

I. 0.4292 gr. donnèrent	0.3844 gr. CO_2 et	0.1695 gr. H_2O.	
II. 0.5330 „ „	0.4750 „ „ „	0.1999 „ „	
III. 0.3303 „ „	0.5932 „ AgCl [3]).		
Trouvé:	C I 24.42, II 24.29;	H I 4.39, II 4.16;	Cl III 44.45
Calculé pour CH_2ClOH:	„ 18.05;	„ 4.52;	„ 53.49

Comme on le voit, les analyses ne correspondent pas à la formule de Lösekann.

---

[1]) $CaCl_2$ ne se dissout pas dans ce liquide.

[2]) Lösekann ne dit rien à cet égard.

[3]) Toutes les déterminations de la quantité du chlore eurent lieu suivant la méthode de Carius.

Digitized by Google

Or, comme cette expérimentateur prétend que par un traitement avec de l'eau son alcool est purifié et la teneur en chlore augmente, nous avons de même traité notre liquide avec de l'eau, quoiqu'il s'élevât pour nous des doutes sur la vérité de cette assertion.

20 gr. du liquide furent agités avec 4 gr. d'eau et séchés sur du $CaCl_2$.

I. 0.4331 gr. donnèrent 0.4159 gr. CO_2 et 0.1896 gr. H_2O.
II. 0.3260 „ „ 0.5647 „ AgCl.

Trouvé: C I 26.18; H I 4.87; Cl 42.83.
Calculé pour CH_2ClOH: „ 18.05; „ 4.52; „ 53.49.

Ensuite les quantités de liquide et d'eau furent prises dans la proportion indiquée par Lösekann: 10 c. c. du liquide furent agités pendant deux minutes et demie avec 12 c. c. d'eau, séparés ensuite et séchés sur du $CaCl_2$.

Maintenant 0.4732 gr. donnèrent 0.7330 gr. AgCl.
Trouvé: Cl 38.29.

Pour pouvoir comparer les résultats de Lösekann avec les nôtres, nous donnons le tableau suivant:

	Trouvé.						Calculé pour CH_2ClOH.
	A		B				
	I	II	I	II	III	IV	
C	—	—	24.42	24.29	26.18	—	18.05
H	—	—	4.39	4.16	4.87	—	4.52
Cl	48.8	53.6	44.45	—	42.83	38.29	53.49

A. Analyses de Lösekann:
I. Avant l'agitation avec de l'eau.
II. Après l'agitation de 10 c. c. du liquide avec 12 c. c. d'eau.
B. Résultats obtenus par nous:
I. et II. Avant l'agitation avec de l'eau.
III. Après l'agitation de 20 gr. du liquide avec 4 gr. d'eau.
IV. Après l'agitation de 10 c. c. du liquide avec 12 c. c. d'eau.

Digitized by Google

De ces analyses il résulte, que ce liquide ne peut pas avoir été l'alcool chlorométhylique.

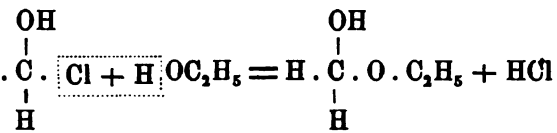
Si Löseekann avait étudié l'action de l'alcool éthylique sur ce corps, de laquelle il parle, il aurait évidemment vu, qu'il n'a pas eu en mains l'alcool chloro-méthylique.

Le produit de cette action pouvait être isolé par l'eau de l'alcool restant et, après avoir été séché sur du $CaCl_2$, les analyses nous donnèrent les résultats suivants:

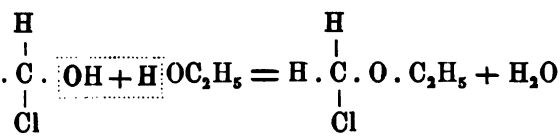
I. 0.5064 gr. donnèrent 0.7728 gr. CO_2 et 0.3735 gr. HO_2.
II. 0.4247 „ „ 0.3257 „ AgCl.

Trouvé: C I 41.61; H I 8.21; Cl II 18.95.

Si le corps primitif avait été CH_2ClOH, la réaction suivante aurait pu avoir lieu:



avec formation de l'éther oxy-méthylique-éthylique;
ou bien:



donnant l'éther chloro-méthylique-éthylique.

Le tableau suivant montre, que le liquide primitif ne peut pas avoir été l'alcool chloro-méthylique.

	Trouvé: C I 41.61; H I 8.21; Cl II 18.95.
Calculé pour $HO.CH_2.O.C_2H_5$:	C 46.03; H 10.54.
„ „ $CH_2Cl.O.C_2H_5$:	C 38.10; H 7.42; Cl 37.53.

Nos analyses (voir p. 270) correspondent le mieux à la formule, obtenue par l'addition d'une mol. HCl à deux mol. CH_2O:

Digitized by Google

Trouvé: C 24.42, 24.29, 26.18; H 4.39, 4.16, 4.87; Cl 44.45, 42.83, 38.29.

Calculé p.: $2\,CH_2O + HCl$.	Cl. 24.87;	H 5.19;	Cl 36.75.

Le produit primitif de l'action de HCl sur la solution de formaldéhyde.

Löskann croit pouvoir identifier aussi ce produit avec l'alcool chloro-méthylique; il le purifie en l'agitant avec de l'eau.

100 c. c. de la solution de formaldéhyde furent saturés de HCl et le produit obtenu fut agité avec de l'eau et ensuite séché sur du $CaCl_2$.

I. 0.4632 gr. donnèrent 0.4567 gr. CO_2 et 0.2072 gr. H_2O.
II. 0.2560 „ „ 0.2534 „ „ „ 0.1073 „ „
III. 0.6048 „ „ 0.8137 „ AgCl.

Ces analyses conviennent donc mieux à la formule: $3\,CH_2O + HCl$ qu'à l'alcool chloro-méthylique:

Trouvé:	C I 26.94, II 26.99;	H I 4.96, II 4.64;	Cl III 33.27
Calculé p. $3\,CH_2O + HCl$:	C 28.46,	H 5.54,	Cl 28.03
„ „ CH_2ClOH:	C 18.05,	H 4.52,	Cl 53.49

Ce qui distille entre 45° et 85°.

Aussi à l'égard de ce liquide Löskann s'est mépris; il croit pouvoir conclure de ses analyses à la formule: $CH_2Cl\,.\,O\,.\,CH_2\,.\,OH$.

Nous avons distillé de nouveau ce liquide en trois fractions: au-dessous de 58°, de 58° à 60° et au-dessus de 68°; la première et la dernière fraction étaient très petites; la deuxième fut donc seulement analysée:

Digitized by Google

I. 0.3936 gr. donnèrent 0.4330 gr. CO_2 et 0.2234 gr. H_2O;
II. 0.4601 „ „ 0.5055 „ „ „ 0.2566 „ „
III. 0.4081 „ „ 0.6595 „ AgCl;
IV. 0.3299 „ „ 0.5418 „ „
Trouvé: C I 30.00, II 29.96; H I 6.31, II 6.19; Cl III 39.96, IV 40.57.

En tout cas nos analyses conviennent mieux à la formule: $3\,CH_2O + HCl$, qu'à la formule de Lösekann, comme il ressort du tableau suivant:

Trouvé par nous: C I 30.00, II 29.96; H I 6.31, II 6.19; Cl III 39.96 IV 40.57.
Trouvé par Lösekann: Cl 38.9.
Calculé pour $3\,CH_2O + HCl$; C 28.46; H 5.54; Cl 28.03.
„ „ $2\,CH_2O + HCl$: „ 24.87; „ 5.19; „ 36.75.

Les résultats communiqués rendaient nécessaire une recherche nouvelle de l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur la solution aqueuse de la formaldéhyde; on en trouve les résultats dans les pages suivantes.

II. *Le produit primitif de l'action de HCl sur la solution de formaldéhyde.*

Ce produit fut analysé après avoir subi différents traitements.

I. Le produit, qui n'avait pas été séché sur du $CaCl_2$.

0.4885 gr. donnèrent 0.4307 gr. CO_2 et 0.2117 gr. H_2O.
0.4852 „ „ 0.6761 „ AgCl.

II. Le produit, qui avait été séché sur du $CaCl_2$:

0.4289 gr. donnèrent 0.3866 gr. CO_2 et 0.1888 gr. H_2O.
0.5325 „ „ 0.7789 „ AgCl.

III. Une quantité du produit, séché sur du $CaCl_2$, fut placée quelque temps dans la vide pour lui enlever le surplus d'acide chlorhydrique libre.

0.5425 gr. donnèrent 0.4802 gr. CO_2 et 0.2100 gr. H_2O.
0.5429 „ „ 0.7696 „ AgCl.

Digitized by Google

IV. A travers une autre quantité du produit séché un courant d'hydrogène sec fut dirigé pendant quelque temps, de même dans le but de lui enlever l'acide chlorhydrique libre:

0.5808 gr. donnèrent 0.5204 gr. CO_2 et 0.2326 gr. H_2O.
0.5855 „ „ 0.7961 gr. AgCl.
Trouvé: C I 24.07, II 24.59, III 24.14, IV 24.43; H I 4.83, II 4.89, III 4.31; IV 4.46; Cl I 34.46, II 36.17, III 35.05, IV 33.62.

Lösekann croit, qu'il faille conclure de ses analyses, dont il ne communique pas les résultats, qu'il se forme par l'action de HCl sur la solution de CH_2O un produit, qui contient deux mol. HCl sur trois mol. CH_2O.

Pourtant nos analyses conviennent mieux à la formule: $2\,CH_2O + HCl$:

Trouvé: C I 24.07, II 24.59, III 24.14, IV 24.43; H I 4.83, II 4.89, III 4.31, IV 4.46; Cl I 34.46, II 36.17, III 35.05, IV 33.62.
Calc. p. $2\,CH_2O$, HCl: C 24.87; H 5.19; Cl 36.75.
„ „ $3\,CH_2O$, 2 HCl: „ 22.12; „ 4.91; „ 43.46.

Même quand la solution de CH_2O, pendant l'action de HCl, est placée dans un mélange refroidissant, la quantité du chlore ne varie presque pas.

Du produit, obtenu de cette manière, 0.5671 gr. donnèrent 0.8684 gr. AgCl.
Trouvé: Cl 37.85.

III. *Décomposition par l'eau du produit de l'action de HCl sur la solution de formaldéhyde.*

Quand on ajoute au produit de l'action de HCl une assez grande quantité d'eau, un corps blanc, solide, se dépose; après filtration et séchage, celui-ci fut reconnu comme le trioxyméthylène par son odeur et son p. de f. (169°—171°) [1]).

---

[1]) Beilstein, Handbuch der Org. Chemie. 3e Edition. I. 910.

Digitized by Google

Ce trioxyméthylène donna de l'acide formique par oxydation avec Ag_2O; donc, dans sa molécule, les atomes de carbone sont liés par l'oxygène. Ce trioxyméthylène ne peut pas avoir été formé par l'action de l'acide chlorhydrique libre sur la formaldéhyde libre, car une solution de CH_2O, mêlée avec de l'acide chlorhydrique de la même concentration que celle de l'acide aqueux formé par l'eau, avec lequel le produit primitif avait été traité, ne donna pas de trioxyméthylène.

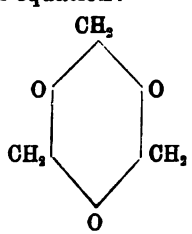
Il est donc évident que, premièrement, il y a un corps de la composition: $3\,CH_2O + HCl$, dans le produit de l'action de HCl sur la solution de CH_2O. Comme il n'y a pas de liaison de carbone dans le trioxyméthylène, il ne reste que le choix entre les deux formules de structure suivantes:

I.
```
   H     H     H
   |     |     |
H . C . O . C . O . C . OH,
   |     |     |
   H     H     Cl
```

II.
```
   H     H     H
   |     |     |
HO . C . O . C . O . C . Cl.
   |     |     |
   H     H     H
```

Avec un corps de la formule I on devrait obtenir par l'action de l'eau l'alcool méthylique. Pourtant celui-ci ne fut pas trouvé. Aussi on ne comprendrait pas avec la formule I la formation de trioxyméthylène, laquelle s'explique très bien par la formule II suivant l'équation:

```
   H     H     H
   |     |     |
H O . C . O . C . O . C . Cl =
   |     |     |
   H     H     H
```



L'eau, avec laquelle le produit de l'acide chlorhydrique avait été traité, fut filtrée. Ce filtratum donna la réaction des aldéhydes avec l'acétate de phénylhydrazine. Le p. de fus.

Digitized by Google

de l'hydrazone formée était de 182° à 183°, après recristallisation dans de l'alcool absolu.

Comme la glyoxal-bisphénylhydrazone, $C_{14}H_{14}Az_4$ [1]), a un p. de fus. de 179° et la sesquiméthylène-phénylhydrazone, $C_{15}H_{16}Az_4$ [2]), de 183° à 184°, on ne peut pas choisir entre ces deux par une détermination du p. de fus.; c'est pourquoi l'hydrazone fut analysée.

I. 0.3040 gr. donnèrent 0.7905 gr. CO_2 et 0.1878 gr. H_2O;
II. 0.3042 „ „ 0.7940 „ „ „ 0.1851 „ „
III. 0.2316 „ „ 43.5 c.c. d'azote à 13°.7 et sous une pression de 751 m.m.

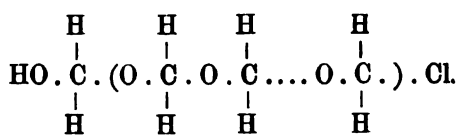
Trouvé:	C I 70.92, II 71.17;	H I 6.87, II 6.77;	Az III 22.17
Calculé p. $C_{14}H_{14}Az_4$:	„ 70.52;	„ 5.88;	„ 23.58.
„ „ $C_{15}H_{16}Az_4$:	„ 71.36;	„ 6.35;	„ 22.17.

De ces analyses il suit que la sesquiméthylènehydrazone s'est formée.

Cette hydrazone se forme aussi, quand on ajoute une solution d'acétate ou de chlorhydrate de phénylhydrazine à une solution de formaldéhyde.

Donc l'eau, avec laquelle le produit de l'action de HCl sur la solution de CH_2O avait été traité, ne contient que de la formaldéhyde. Comme le trioxyméthylène se dépolymérise très lentement par l'acide chlorhydrique, il faut que cette formaldéhyde ait été formée par la décomposition des autres combinaisons de HCl et de CH_2O.

Celles-ci n'ont que des liaisons d'oxygène et comme elles ne donnent pas l'alcool méthylique par l'action de l'eau, elles ont la formule de structure générale:



[1]) Beilstein. Handbuch der Org. Chemie 3e Edition. IV. 755.
[2]) Tollens. Berichte 18, 3300.

Digitized by Google

IV. *L'action de la potasse caustique sur le produit de l'action de HCl sur la solution de formaldéhyde.*

Pour l'étude de l'action de la potasse caustique sur ce produit nous avons employé des solutions de KOH d'un poids spécifique de 1.34.

L'action eut lieu dans un ballon refroidi par la conduite d'eau.

Après la décomposition le liquide fut neutralisé par de l'acide chlorhydrique et ensuite les aldéhydes formées furent distillées dans un courant de vapeur d'eau. Des acides organiques ne s'étaient pas formés.

Les aldéhydes furent précipitées par l'acétate de phénylhydrazine. Deux hydrazones furent obtenues, dont l'une était gommeuse; celle-ci fut recristallisée dans du benzène et fondit à 148°, correspondant donc à la méthylène-hydrazone, dont la p. de fus. est situé entre 146° et 155° [1]).

L'autre hydrazone, recristallisée dans de l'alcool absolu, avait un p. de fus. de 183° à 184°. C'était donc la sesquiméthylène-phénylhydrazone [2]).

Par l'action de l'hydrate de potassium il y a donc eu seulement formation de formaldéhyde.

Une autre quantité de la liqueur alcaline, provenant de la décomposition par la potasse caustique du produit de l'action de HCl sur la solution de formaldéhyde, fut chauffée, tandis que les vapeurs formées furent condensées. Ainsi la formaldéhyde fut transformée en alcool méthylique et en acide formique. Cet acide réduisit l'azotate d'argent. Le liquide fut neutralisé par le carbonate de calcium. Le sel obtenu fut recristallisé dans de l'eau. Les analyses donnèrent les résultats suivants:

---

[1]) Walker. Chem. Soc. 69, 1282.
[2]) Tollens. Berichte 18, 3300.

Digitized by Google

I. 0.4769 gr. donnèrent 0.3190 gr. CO_2 et 0.0768 gr. H_2O.
II. 0.3507 „ „ 0.3632 „ $CaSO_4$.
Trouvé: C I 18.24; H I 1.78; Ca II 30.45.
Calculé p. $(HCOO)_2Ca$: „ 18.45; „ 1.54; „ 30.77.

De la formation de l'acide formique il résulte de même, que dans le produit de l'action de HCl sur la solution de formaldéhyde il n'y a pas de liaison de carbone.

V. *L'action de l'alcool éthylique sur le produit de l'action de HCl sur la solution aqueuse de formaldéhyde.*

Si l'on ajoute l'alcool éthylique ou un autre alcool au produit de l'action de HCl sur la solution de formaldéhyde, le liquide s'échauffe fortement. Il est donc évident, qu'une réaction a lieu, comme l'a aussi observé M. Lösekann, sans qu'il communique pourtant les résultats de cette action.

Le produit primitif avait une composition de $2\,CH_2O + HCl$ (suivant les analyses des pages 273 et 274); nous avons employé une quantité de l'alcool de 99 %, correspondant à la formule $(CH_2O)_2 . HCl + 2\,C_2H_5OH$, donc sur 96.5 gr. du produit primitif 93 gr. de l'alcool de 99 p. 100.

En ajoutant à 5 gr. du produit primitif la quantité correspondante de l'alcool éthylique, la température monta de 15° à 40.5° et une autre fois de 19° à 50°. Pour cette raison la réaction eut lieu par la suite dans un ballon, refroidi par la conduite d'eau.

Le liquide formé peut être séparé de l'excès de l'alcool par de l'eau, et être séché sur du chlorure de calcium fondu qui ne s'y dissout pas.

Une analyse provisoire donna le résultat suivant:

0.2483 gr. donnèrent 0.4015 gr. CO_2 et 0.2084 gr. H_2O.
0.4211 „ „ 0.2252 gr. AgCl.
Trouvé: C 44.09; H 9.34; Cl 13.22.

En comparant cette analyse avec celle de la page 273,

Digitized by Google

on voit que la teneur en carbone et en hydrogène est augmentée, tandis que la teneur en chlore est diminuée.

Comme le produit de l'action de HCl sur la solution de CH_2O est un mélange, comme le montre le décomposition par l'eau (page 274), il s'ensuit, qu'aussi le produit de l'action de l'alcool éthylique sur ce produit est un mélange.

Dans ces circonstances nous avons fractionné; sous la pression atmosphérique le liquide commença à bouillir à 85°, tandis qu'il se décomposa partiellement au-dessus de 100°, en séparant du trioxyméthylène.

En fractionnant sous une pression de 30 m. m., l'ébullition commença à 18° et la séparation du trioxyméthylène fut visible à 60°.

Le distillatum fut divisé dans les fractions 18°—35° et 35°—47°, tandis que la quantité, restée dans le ballon distillatoire au-dessus de 47°, fut considérée aussi comme une fraction.

160 gr. du produit de l'action de l'alcool éthylique donnèrent 52 gr. de la fraction 18°—35°, 57 gr. de la fraction 35°—47°, tandis que 50 gr. distillèrent au-dessus de 47°.

Les analyses donnèrent les résultats suivants:

I. La fraction 18°—35°.

0.2482 gr. donnèrent 0.4424 gr. CO_2 et 0.2251 gr. H_2O.
0.4520 „ „ 0.2476 „ AgCl.

II. La fraction 35°—47°.

0.3649 gr. donnèrent 0.5913 gr. CO_2 et 0.2890 gr. H_2O.
0.3756 „ „ 0.3029 „ AgCl.

III. La fraction au-dessus de 47°.

0.3325 gr. donnèrent 0.5047 gr. CO_2 et 0.2439 gr. H_2O.
0.4255 „ „ 0.3089 „ AgCl.

Trouvé	18°—35°:	C 48.59;	H 10.09;	Cl 13.54.
„	35°—47°:	„ 44.20;	„ 8.82;	„ 19.94.
„	Au-dessus de 47°:	„ 41.38;	„ 8.15;	„ 17.95.

Digitized by Google

Les fractions 18°—35° et 35°—47°.

Il suit des analyses de ces deux fractions, qu'il doit y avoir dans le mélange des corps qui ne contiennent pas de chlore.

Un autre point de différence entre la première et la dernière fraction consiste dans ce que le chlorure de calcium est soluble dans la fraction 18°—35° et non dans la dernière.

En distillant nous avions observé que les corps exempts de chlore ne s'étaient pas totalement condensés dans le récipient; ils se liquéfiaient partiellement dans les tubes, qui forment la communication entre l'appareil distillatoire et la pompe à mercure.

La fraction 18°—35° fut alors de nouveau distillée et divisée dans les sous-fractions 18°—29° et 29°—35°, tandis qu'un second récipient fut placé derrière le premier. Celui-ci fut refroidi par la conduite d'eau, le second par un mélange refroidissant.

Les analyses du contenu total du second récipient et de la fraction 29°—35° du premier donnèrent les résultats

I. La fraction 29°—35°:

0.4158 gr. donnèrent 0.7466 gr. CO_2 et 0.3744 gr. H_2O.
0.3594 „ „ 0.1744 „ AgCl.

II. Le contenu du second récipient:

0.4426 gr. donnèrent 0.8148 gr. CO_2 et 0.4202 gr. HO_2.
0.3880 „ „ 0.1308 „ AgCl.
Trouvé 29°—35°: C 48.96; H 10.02; Cl 11.99.
„ Récipient II: „ 50.20; „ 10.57; „ 8.32.

Après avoir distillé le contenu du second récipient trois fois suivant cette méthode, on ne recueillit presque rien dans le premier récipient.

L'analyse élémentaire du contenu du second récipient donna le résultat suivant:

0.2483 gr. donnèrent 0.5208 gr. CO_2 et 0.2704 gr. H_2O.
Trouvé: C 49.94; H 10.55.

Digitized by Google

Ensuite nous distillâmes en employant trois récipients placés l'un après l'autre; le deuxième et le troisième furent placés dans un mélange refroidissant.

Le contenu du troisième récipient fut analysé.

0.2807 gr. donnèrent 0.5028 gr. CO_2 et 0.2593 gr. H_2O.
0.3950 „ „ 0.1671 „ AgCl.
Trouvé: C 48.84; H 10.26; Cl 10.45.

A la fin, le contenu du troisième récipient fut traité avec de l'eau, isolé au moyen d'une pipette, séché sur du chlorure de calcium et distillé, le $CaCl_2$ étant soluble dans ce liquide.

0.3137 gr. donnèrent 0.6269 gr. CO_2 et 0.3172 gr. H_2O.
0.2819 „ „ 0.0237 „ AgCl.

Trouvé:

Contenu du récipient II après la 1re distill.:	C 50.20;	H 10.57;	Cl 8.32.
„ „ „ „ „ „ 3e „	„ 49.94;	„ 10.55;	„ —
„ „ „ III avant le traitement avec de l'eau:	„ 48.84;	„ 10.26;	„ 10.45.
„ „ „ „ après „	„ 54.47;	„ 11.25;	„ 2.05.

Comme la distillation fractionnée ne conduisit pas au but, c'est-à-dire à la purification des composants du mélange, nous avons fait réagir sur ce mélange de l'hydrate de potassium et du carbonate de potassium, jusqu'à ce que le liquide ne donnât plus de précipité avec l'azotate d'argent et l'acide azotique.

Les gaz développés furent reçus dans de l'eau; en chauffant le liquide avec une solution ammoniacale de $AgAzO_3$, de l'argent métallique se sépara. Donc ce gaz est de la formaldéhyde.

Ensuite le liquide, traité avec de l'hydrate de potassium, fut lavé avec de l'eau, isolé, séché sur de petites pièces de KOH et distillé sous la pression atmosphérique. L'analyse élementaire donna le résultat suivant:

0.3008 gr. donnèrent 0.6165 gr. CO_2 et 0.3133 gr. H_2O.
Trouvé: C 55.88; H 11.60.

Digitized by Google

En distillant ce liquide le thermomètre monta de 87° à environ 100°.

Ensuite le produit de l'action de l'alcool éthylique, traité avec du K_2CO_3, fut lavé avec de l'eau, isolé, séché sur du K_2CO_3 et distillé sous une pression de 30 m.m.

L'analyse élémentaire donna le résultat suivant:

0.2862 gr. donnèrent 0.5897 gr. CO_2 et 0.2999 gr. H_2O.
Trouvé: C 56.18; H 11.68.

Après distillation de ce liquide sous la pression atmosphérique, l'analyse élémentaire donna le résultat suivant:

0.2714 gr. donnèrent 0.5569 gr. CO_2 et 0.2871 gr. H_2O.
Trouvé: C 55.96; H 11.75.

Le thermomètre monta alors aussi de 88° à environ 106°. Il résulte du tableau suivant, qu'on a obtenu le même mélange par le traitement avec du KOH que par celui avec du K_2CO_3.

Trouvé: Action de KOH.
Distillé sous la press. atmosphérique: C 55.88; H 11.60.
Action de K_2CO_3.
Distillé sous la press. de 30 m.m. : „ 56.18; „ 11.63.
„ „ „ „ atmosphérique: „ 55.96; „ 11.75.

Les composants de ce mélange ne contiennent pas de chlore. En les séparant par distillation dans les fractions 86°—90°, 90°—96°, 96°—102°, 102°—106°, 66 gr. du mélange donnèrent 25 gr. de la première, 7 gr. de la deuxième, 5 gr. de la troisième et 28 gr. de la deruière fraction.

Comme la première et la dernière fraction étaient assez grandes, elles furent analysées.

A. La fraction 86°—90°.

I. 0.2943 gr. donnèrent 0.6067 gr. CO_2 et 0.3060 gr. H_2O.
II. 0.3270 „ „ 0.6749 „ „ „ 0.3409 „ „

De ces analyses je conclus, que cette fraction contient principalement le corps:

Digitized by Google

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ H\,.\,C\,.\,OC_2H_5, \\ | \\ OC_2H_5 \end{array}$$

comme il suit des données suivantes:

	Trouvé:	C I 56.57; II 56.29;	H I 11.55; II 11.62.
Calculé pour $CH_2(OC_2H_5)_2$:	„	57.67;	„ 11.56.

Cette fraction contient naturellement un peu du corps, qui est le composant principal de la dernière fraction, de sorte que les analyses ne sont pas parfaitement d'accord avec la formule.

Deux déterminations de la densité de vapeur (suivant la méthode de Victor Meyer) donnèrent les résultats suivants:

I. 0.1003 gr. donnèrent 21.5 c. c. à 10°.2 et sous une pression de 746.68 m. m. La densité de vapeur est donc 54.9.

II. 0.0987 gr. donnèrent 21 c. c. à 11°.7 et sous une pression de 742.72 m. m. La densité de vapeur est donc 54.9.

Poids moléculaire.	Trouvé:	I 109.8; II 112.18.
	Calculé p. $CH_2(OC_2H_5)_2$:	103.77.

Comme le composant principal de la dernière fraction a un poids moléculaire d'environ 133.7, on doit trouver un poids moléculaire trop grand.

La température, à laquelle cette fraction distille, correspond aussi au point d'ébullition 88° à 89° de ce corps $CH_2(OC_2H_5)_2$ [1]).

Le poids spécifique de cette fraction fut déterminé au moyen d'un pycnomètre; je trouvai 0.840.

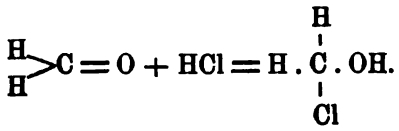
On peut dériver ce corps, nommé *éther méthylène-diéthylique*, de l'alcool chloro-méthylique, suivant l'équation:

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ H\,.\,C\,.\,\boxed{OH + H}\,OC_2H_5 \\ | \\ \boxed{Cl \qquad H}\,OC_2H_5 \end{array} = \begin{array}{c} H \\ | \\ H\,.\,C\,.\,OC_2H_5 \\ | \\ OC_2H_5 \end{array} + H_2O + HCl.$$

[1]) Beilstein, Handbuch der Org. Chemie. 3e édition I. 911.

Digitized by Google

L'alcool chloro-méthylique pourrait avoir été formé d'une mol. CH_2O et d'une mol. HCl, en saturant la solution de CH_2O avec HCl:



B. La fraction 102°—106°.

I. 0.2811 gr. donnèrent 0.5541 gr. CO_2 et 0.2729 gr. H_2O.
II. 0.3183 „ „ 0.6267 „ „ „ 0.3097 „ „

Ces analyses correspondent à la formule:

$$C_2H_5 . O . CH_2 . O . CH_2 . O . C_2H_5,$$

comme le démontre la table suivante:

	Trouvé: C 53.75, 53.69;	H 10.77, 10.83.
Calculé p. $C_2H_5 . O . CH_2 . O . CH_2 . O . C_2H_5$:	53.71;	10.47.

Le poids moléculaire, déduit de deux déterminations de la densité de vapeur suivant la méthode de Gay-Lussac, s'accorde de même avec cette formule.

Le tube, dans lequel le volume de la vapeur fut mesuré, était divisé en millimètres. 10 m. m. de la longueur du tube correspondaient à 2.134 c. c.

I. 0.1064 gr. donnèrent les résultats suivants: vol. 440 m. m., haut. du merc. 540 m. m., temp. 100°, baromètre 750.3 m. m., temp. 10°.2, correct. du barom. à 10°.2 : 1.24, coeff. de dilat. du merc. 0.000182, coeff. de dilat. du verre 0.000008136.

II. 0.1547 gr. donnèrent les résultats suivants: vol. 490 m. m., haut. du merc. 490 m. m., temp. 100°, baromètre 752.6 m. m., temp. 12°.45, correct. du barom. à 12°.45 1.53, coeff. de dilat. du merc. 0.000182, coeff. de dilat. du verre 0.000008136.

	Poids moléculaire Trouvé: I 125.88; II 126.90.
Calculé p. $C_2H_5 . O . CH_2 . O . CH_2 . O . C_2H_5$:	133.7.

En supposant que le produit, formé par l'action de HCl

Digitized by Google

sur la solution de CH_2O, contient aussi le corps:

$$2\,CH_2O + HCl = HO.\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}.O.\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}.Cl,$$

la substance $C_2H_5.O.CH_2.O.CH_2.O.C_2H_5$ peut être formée suivant l'équation:

$$C_2H_5O\boxed{H + HO}.\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}.O.\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}.\boxed{Cl + H}OC_2H_5 =$$

$$= C_2H_5.O.\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}.O.\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}.O.C_2H_5 + H_2O + HCl.$$

Ce corps, qu'on peut nommer *l'éther dioxy-éthylique-diméthylique* a un poids spécifique de 0.864.

La fraction avec un poids d'ébullition au-dessus de 47° (p. 279).

Suivant le tableau de la page 279, la dernière fraction contient moins de chlore que la deuxième. Pourtant en distillant encore une fois la fraction 35°—47° et en analysant ce qui restait alors à 47° dans le ballon distillatoire, nous trouvâmes les résultats suivants:

0.2523 gr. donnèrent 0.3924 gr. CO_2 et 0.1892 gr. H_2O.
0.3708 „ „ 0.3634 „ AgCl.

Pour la fraction au-dessus de 47° nous avons donc trouvé:

Après la 1e dist.: C 41.38; H 8.15; Cl 17.95.
„ „ 2e „ „ 42.40; „ 8.32; „ 24.21.

Ainsi les quantités de C et de H n'ont presque pas varié

Digitized by Google

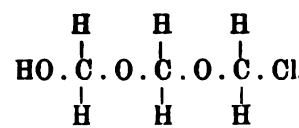
et la quantité de Cl a augmenté. Ce fait peut être expliqué par la diminution de la formaldéhyde libre après la deuxième distillation.

Pour purifier cette fraction autant qu'il était possible, elle fut lavée avec de l'eau et ensuite séchée sur du $CaCl_2$ (ce corps n'est pas soluble dans le liquide, p. 280).

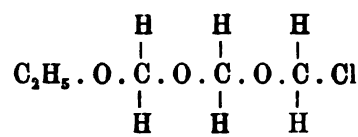
Les analyses donnèrent les résultats suivants:

0.3065 gr. donnèrent 0.4484 gr. CO_2 et 0.2187 gr. H_2O.
0.3440 „ „ 0.3581 „ AgCl.
Trouvé: C 39.86; H 7.92; Cl 25.72.

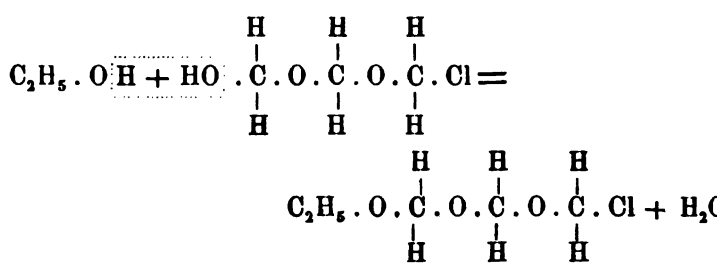
Comme il a été déjà démontré (page 275), l'un des corps, formés par l'action de HCl sur la solution de CH_2O, est:



La fraction au-dessus de 47° étant toujours partiellement décomposée en trioxyméthylène et HCl, quand elle est chauffée au-dessus de 47° sous la pression de 30 m. m., il est évident qu'elle contient principalement le corps



formé suivant l'équation:



Digitized by Google

Trouvé: C 39.86; H 7.92; Cl 25.72.
Calculé p. $C_2H_5.O.CH_2.O.CH_2.O.CH_2Cl$: „ 38.83; „ 7.13; „ 22.95.

Comme ce liquide se décompose en le distillant sous la pression atmosphérique et sous une pression de 30 m. m., nous avons tâché de le condenser sous une pression très diminuée (environ 7 à 8 m. m.), en refroidissant fortement le récipient sans chauffer le ballon distillatoire. Après deux ou trois heures la plus grande quantité avait distillé; le reste ne diminua pas pendant trois jours sous cette pression de 7 à 8 m. m., tandis que le mélange refroidissant du récipient fut renouvelé de temps en temps.

Le liquide distillé donna les résultats suivants:

0.3492 gr. donnèrent 0.5679 gr. CO_2 et 0.2775 gr. H_2O.
0.3412 „ „ 0.2951 „ AgCl.

Cette composition correspond environ à celle de la fraction 35°—47°.

Trouvé dans le liquide distillé: C 44.32; H 8.84; Cl 21.36.
„ „ la fraction 35°—47°: „ 44.20; „ 8.82; „ 19.94.

Le liquide, resté dans le ballon distillatoire, donna les résultats suivants:

I. 0.4918 gr. donnèrent 0.6667 gr. CO_2 et 0.3168 gr. H_2O.
II. 0.3640 „ „ 0.4968 „ „ „ 0.2381 „ „
III. 0.3680 „ „ 0.3486 „ AgCl.

Ces analyses s'accordent assez bien avec la formule $C_2H_5.O.CH_2.O.CH_2.O.CH_2Cl$.

Trouvé: C 36.96, 37.22; H 7.15, 7.28; Cl 23.42.
Calculé pour
$C_2H_5.O.CH_2.O.CH_2.O.CH_2Cl$: „ 38.83; „ 7.13; „ 22.95.

Le poids spécifique de ce corps fut déterminé au moyen d'un pycnomètre; je l'ai trouvé égal à 1.02.

La densité de vapeur de ce corps ne put pas être déterminée, comme il se décompose à l'état gazeux.

On peut nommer ce liquide $C_2H_5.O.CH_2.O.CH_2.O.CH_2Cl$, suivant les groupes d'atomes qui s'y trouvent, *éthyle-trioxyméthylène-chlorure*.

Digitized by Google

VI. *Abrégé des résultats.*

1. En saturant la solution de formaldéhyde avec de l'acide chlorhydrique gazeux il se forme un mélange de combinaisons de CH_2O et de HCl, qui ne contiennent que des liaisons d'oxygène; elle ont donc la formule générale:

$$HO.\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}.\left[O.\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}.O.\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}....O.\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}\right].Cl,$$

(page 276).

2. Par l'action de l'alcool éthylique sur ce mélange, les corps suivants sont formés:

a. $C_2H_5.O.CH_2.O.C_2H_5$, (p. 283).
b. $C_2H_5.O.CH_2.O.CH_2.O.C_2H_5$, (p. 284).
c. $C_2H_5.O.CH_2.O.CH_2.O.CH_2Cl$, (p. 286).

Le premier dérive de l'alcool chloro-méthylique suivant l'équation:

$$H.\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{Cl}{|}}{C}}.\boxed{O}\boxed{H+H}O.C_2H_5 = H.\overset{\overset{C}{|}}{\underset{\underset{O.C_2H_5}{|}}{C}}.C_2H_5 + H_2O + HCl$$

(page 283).

Le deuxième dérive de

$$2\,CH_2O + HCl = HO.\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}.O.\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}.Cl,$$

suivant l'équation:

$$C_2H_5.O\boxed{H+HO}.\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}.O.\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}.\boxed{Cl+H}O.C_2H_5 =$$

$$C_2H_5.O.\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}.O.\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}.O.C_2H_5 + H_2O + Cl.$$

(page 285).

Digitized by Google

Le troisième dérive de

$$3\,CH_2O + HCl = HO.\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}.O.\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}.O.\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}.Cl$$

suivant l'équation:

$$C_2H_5.O\boxed{H + HO}.\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}.O.\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}.O.\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}.Cl =$$

$$C_2H_5.O.\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}.O.\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}.O.\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}.Cl + H_2O.$$

(page 286).

Le produit de l'action de HCl sur la solution de CH_2O peut donc contenir les corps suivants:

α. $HO.CH_2Cl$,
β. $HO.CH_2.O.CH_2Cl$,
γ. $HO.CH_2.O.CH_2.O.CH_2Cl$.

L'alcool chloro-méthylique peut donc se former. M. Lösekann n'a cependant pu avoir entre les mains ce corps, ni en distillant, ni en traitant avec de l'eau, quoiqu'il le dise, cette substance étant très instable par la présence d'un groupe de OH et d'un atome de Cl au même atome de C.

Utrecht, le 12 Mars 1901.

Laboratoire de
Chimie organique de l'Université.

Digitized by Google

APPENDICE.

Tandis que nous finissions les recherches précédentes, M. F. M. Litterscheid publia quelques observations sur l'alcool chloro-méthylique et sur l'alcool bromo-méthylique [1]).

Quant à ce travail, nous nous permettons les remarques suivantes:

1. Litterscheid détermine la quantité du chlore en titrant avec une solution de $AgAzO_3$ ($^1/_{10}$ normale) et en ajoutant de l'acide azotique; il détermine le surplus de la solution de $AgAzO_3$ avec une solution de AzH_4CAzS ($^1/_{10}$ normale). *Nous ne répondons pas de la précision de cette méthode; nous pensons que la méthode de Carius est préférable.*

2. Litterscheid ajoute une solution de $(CH_3)_3Az$ de 33 % dans de l'alcool absolu au produit de l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur une solution de formaldéhyde, ce produit étant préalablement dissous dans 10 fois son poids d'alcool absolu. Il a donc employé *le produit de l'action de l'alcool éthylique sur le produit de l'action d'acide chlorhydrique gazeux sur une solution de formaldéhyde* [2]).

3. Litterscheid ne fait qu'une détermination quantitative de C et de H.

4. La séparation d'une molécule de H_2O suivant l'équation:

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ O \\ O \\ \| \\ CH_2 \end{array} \begin{array}{l} \\ + HCl \\ \\ \\ + HCl \\ \\ \end{array} = \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ OH \\ OH \\ | \\ CH_2Cl \end{array} = \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ O \\ \\ | \\ CH_2Cl \end{array} + H_2O \text{ [3])}$$

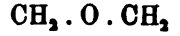
[1]) Annales de Liebig, 316, p. 157.
[2]) l. c. p. 161.
[3]) l. c. p. 183.

Digitized by Google

est au moins *douteuse*, comme elle aurait lieu dans la solution *aqueuse* de formaldéhyde.

5 LITTERSCHEID prétend que, par l'action de HCl, il se forme les corps suivants:

$$CH_2Cl.O.CH_3,$$
$$CH_2Cl.O.CH_2Cl,$$



Pourtant au moyen de ces corps il n'est pas possible d'expliquer la formation du trioxyméthylène par l'action de l'eau [1]).

---

[1]) Voyez ma thèse, p. 275.

Utrecht, Juin 1901.

Laboratoire de
Chimie organique de l'Université.

Digitized by Google

La vitesse de substitution d'un halogène par un oxyalkyle dans quelques corps nitrohalogénés aromatiques,

PAR M. P. K. LULOFS [1]).

Depuis le commencement du développement de la chimie des corps aromatiques les chimistes ont été frappés par le fait, que les dérivés monohalogénés du benzène et de ses homologues ne se prêtent pour ainsi dire pas à une substitution directe; d'autre part il a été établi également bientôt, que dès l'entrée de groupes négatifs dans le noyau du benzène, les halogènes acquièrent bien la propriété d'être remplacés par d'autres atomes ou groupes. Ceci est valable pour les groupes nitro et carboxyle et pour d'autres halogènes.

Il n'est pas nécessaire de citer ici pour les dérivés nitrohalogénés le grand nombre d'exemples qui ont été constatés déjà [2]). Cependant une étude quantitative de ces substitutions, c'est à dire la détermination de constantes de réaction, n'avait pas été exécutée jusqu'ici; elle présenterait un même intérêt que le travail de M. ALPH. STEGER [3]) sur la vitesse de substitution d'un groupe nitro dans l'o- et le p-dinitrobenzène [4]).

---

[1]) Voir la thèse de doctorat ès chimie à l'université d'Amsterdam. 1901.

[2]) Voir le Handbuch de BEILSTEIN II. p. 83 e. s.

[3]) Ce Rec. 18, 9.

[4]) M. NAGORNOFF [voir MENSCHUTKIN, Ber. 30, 2966] a fait des observations sur la vitesse de réaction entre la dipropylamine et les trois bromonitrobenzènes. Les particularités de cette étude n'ont, autant que je sache, pas encore été publiées jusqu'ici.

Digitized by Google

Il va sans dire que des observations d'un genre plutôt qualitatif avaient été faites déjà à plusieurs reprises, dans ce sens, qu'il avait été constaté déjà souvent qu'un certain corps réagit plus facilement qu'un autre. M. Körner p. e. avait établi déjà il y a vingt-cinq années, que la nature de l'halogène exerce une influence prépondérante; c'est ainsi que pour le chlorodinitrobenzène (1. 2. 4.) la substitution de l'halogène contre AzH_2 est complète après 24 heures, pour le composé bromé correspondant après 8 jours, tandis que pour le dérivé iodé la réaction n'est pas encore achevée après quelques mois.

Ce sont ces corps que j'ai choisis d'abord, comme on verra, pour mes propres études, après plusieurs expériences provisoires.

Avant de décrire les détails et les résultats de ces expériences, il faut que je m'occupe un moment des recherches de M. Löwenherz sur la vitesse de réaction du monochloro-, -bromo- et -iodobenzène par rapport à l'amylate de sodium en solution amylalcoolique [1]). Ce chimiste a constaté que cette vitesse est excessivement petite, même à une température de 128°; elle serait le plus notable pour le dérivé iodé C_6H_5I (dont, après 10 j., 18 à 19 % ont été transformés); pour le C_6H_5Br elle serait environ quatre-vingt-dix fois plus petite (les k resp. 4.8 et 0.054×10^{-4}) et, d'après ce qu'il paraît, immesurable pour le C_6H_5Cl.

Le fait qui, dans le travail de M. Löwenherz, m'intéressait en premier lieu, est l'influence accélératrice considérable qu'exercerait la présence de l'air; il était nécessaire pour mon propre travail de me convaincre de l'existence de cette influence, parce que les réactions que je me proposais d'étudier étaient tout-à-fait comparables à celles examinées par M. Löwenherz.

J'ai pu constater aisément que dans les expériences de

[1]) Z. f. ph. Ch. 29, 401.

Digitized by Google

M. L. interviennent en tout cas deux causes, qui en quelque sorte exercent des influences opposées, à savoir l'entraînement assez notable des vapeurs d'alcool amylique par le courant d'air, et puis l'oxydation assez intense de l'amylate par l'oxygène de l'air. M. L., il est vrai, fait allusion avec quelques paroles à ces influences perturbatrices possibles; cependant il n'en a pas mesuré la grandeur. Je m'empresse d'ajouter que ces actions n'expliquent pas du tout les phénomènes et les résultats curieux qu'a obtenus M. L., notamment les différences qu'il a trouvées entre les trois benzènes monohalogénés; il ne m'est pourtant pas clair comment il a pu trouver des nombres concordants pour une même expérience, entre les valeurs pour la quantité de l'halogène formé par la substitution (et dosé d'après Volhard) et la quantité d'alcali disparu (titré par un acide) [1]).

J'ai donc fait les expériences suivantes. Un mélange de 6.443 gr. de C_6H_5Cl, 60 c. m. c. d'un amylate de sodium à 0.9589 normal et 600 c. m. c. d'alcool amylique a été partagé sur trois flacons d'Erlenmeyer. Ces derniers furent placés dans un bain d'huile chauffé à 105°. Le N°. 1 était hermétiquement fermé, le N°. 2 était muni d'un tube ouvert qui servit de réfrigérant à air, tandis que le N°. 3, également muni d'un tube, fut traversé par un courant d'air sec, exempt d'acide carbonique (3 bulles p. sec.). Après des temps déterminés 20 c. m. c., pris de chaque ballon, furent titrés avec de l'acide acétique à 0.0915 norm. La perte en poids du ballon N°. 3, par entraînement des vapeurs de l'alcool par le courant d'air, a été dosée également.

Temps en min.	N°. 1. c. m. c. d'acide.	N°. 2.	N°. 3.	Perte en poids du N°.3.
0	19.39	19.39	19.39	
180	40	37	17.86	14 gr.
345	39	27	15.16	10 „
420	36	26	14.02	8 „

[1]) l. c. p. 408, Ausführung der Analysen.

Digitized by Google

Pour le N°. 1 il n'y a pas un changement du titre; pour le N°. 2 il est en tout cas très petit, mais pour le N°. 3 il est très notable, sans qu'une trace de NaCl ne fût perceptible. J'ai constaté encore que si l'on remplace le courant d'air par un courant d'oxygène, l'abaissement du titre s'accélère. Dans ce cas j'ai opéré à 132°.

Temps		c.m.c. d'ac. acét.	
0	courant d'air	19.05	diff. 1.20
120	„ d'oxyd.	17.85	„ 2.85
240		15.00	

Dans le cas où M. L. a dosé l'halogène seul, conception bien probable, si l'on fait attention au fait qu'il a trouvé pour les trois benzènes halogénés des coefficients très différents tout en opérant dans les mêmes conditions, il n'est pourtant par clair, comment il a pu trouver des coefficients qui sont à peu près des constantes, vu l'abaissement considérable et continuel de la concentration de l'alcoolate par l'oxygène du courant d'air.

Quoi qu'il en soit, il est bien clair, que pour mes expériences une influence perturbatrice de l'oxygène de l'air n'était pas à craindre.

En commençant mes propres expériences, j'ai dû choisir d'abord parmi le nombre assez considérable de corps aromatiques nitrohalogénés, dont pouvait être question. Il fallait d'abord que les réactions à étudier ne marchaient pas trop vite pour être mesurées; d'autre part il était nécessaire, que les combinaisons ou du moins une seule d'entre elles était assez facilement accessible pour permettre une étude un peu détaillée.

Après plusieurs expériences provisoires avec une dizaine de substances j'ai choisi le chloro-, le bromo- et l'iodo-dinitrobenzène 1. 2. 4. Une quantité très suffisante du premier corps a été mise à la disposition du laboratoire par M.M.

Digitized by Google

Lepsius et Lang, directeurs de la fabrique Griesheim-Electron à Francfort s. l. M.; je porte tous mes remercîments à ces deux Messieurs pour leur bienveillance. L'étude de ce corps a pu être poursuivie ainsi en plusieurs directions. Le bromodinitrobenzène a été préparé par moi-même; son étude, comme celui de l'iododinitrobenzène [1]), n'a pas été poussée si loin.

La méthode d'opérer était à peu près la même que celle suivie par d'autres chimistes lors de recherches analogues.

La substance pesée fut dissoute (dans un ballon de 400 c. m. c.) en environ 350 c. m. c. d'alcool éthylique ou méthylique absolu, et la solution portée à la température de l'expérience (15° dans la plupart des cas). Puis la quantité équivalente de l'alcoolate correspondant fut ajoutée, le ballon rempli jusqu'à 400 c. m. c. et 50 c. m. c. de son contenu pipettés en 7 flacons bien purifiés par de la vapeur d'eau; ceux-ci furent mis dans un thermostate; 10 min. après le contenu d'un des flacons fut titré et l'expérience commençait.

L'alcool éthylique fut déshydraté par échauffement à trois ou quatre reprises avec de la chaux à 100° dans un autoclave. L'alcool méthylique exempt d'acétone du commerce était déjà de 99.4 %; il fut distillé une fois sur de l'oxyde de barium.

La plupart des expériences ont été faites à la température de 15°. J'ai éprouvé quelque difficulté en été de main-

[1]) J'ai tâché en vain de préparer ce dérivé iodé en chauffant le chlorodinitrobenzène avec de l'iodure de calcium en solution alcoolique ou à l'état sec à 80°, 100° et 120°, d'après la méthode qui a donné souvent de si bons résultats à M. van Romburgh (Ce Rec. 1, 152). Ce résultat négatif est bien curieux, vu la facilité avec laquelle le chlore est remplacé par du HO, AzH_2, AzHR, AzR_2 et oxyalkyle. Le groupe CAz ne peut pas non plus être substitué au Cl. (Voir v. Heteren, ce Rec. 20, 107).

Digitized by Google

tenir l'eau du thermostate à cette température. En y introduisant un tube métallique d'environ 6 M., tourné en spirale, par lequel coulait un courant d'eau glacée, j'ai réussi après quelques tâtonnements de maintenir la température constante à 15° pendant plusieurs heures.

Comme indicateur je me suis servi de phénolphtaléine; pour doser la quantité de l'alcali qui avait réagi, j'ajoutais d'abord un excès d'un acide acétique d'env. $^1/_{10}$ n.; celui-ci fut titré ensuite au moyen d'une lessive d'une normalité connue.

La formule dont je me suis servi pour le calcul des constantes est la formule ordinaire pour les réactions bimoléculaires: $-\frac{dc}{dT} = KC^2$, dont on déduit par intégration, en introduisant les chiffres observés de titrage: $K = \frac{100\,(t_o - t_T)}{T\,.\,t_o\,.\,t_T\,.\,N}$ où t_o = nombre des c. m. c. de l'acide au premier titrage, t_T = ce même nombre après T min. et N = titre de l'acide acétique employé [1]).

J'ai divisé l'étude suivante en sept parties:

I. Chlorodinitrobenzène (1. 2. 4.) et éthylate de sodium.
   a. Influence de la concentration.
   b. „ „ l'addition d'eau à l'alcool.
   c. Coefficient de température.

II. Chlorodinitrobenzène (1. 2. 4.) et méthylate de sodium.
   a. Influence de la concentration.
   b. „ „ l'addition d'eau.

---

[1]) Van 't Hoff. Studien zur chemischen Dynamik, 2e Ed., rédigée par M. E. Cohen p. 13.

Digitized by Google

III. Bromodinitrobenzène (1. 2. 4.) et éthylate de sodium.
a. Influence de la concentration.
b. „ „ l'addition d'eau.
c. „ „ la présence d'un sel de sodium.
d. Coefficient de température.

IV. Bromodinitrobenzène (1. 2. 4.) et méthylate de sodium.

V. Iododinitrobenzène (1. 2. 4.) et éthylate de sodium.

VI. Expériences avec plusieurs autres corps nitrés aromatiques.

VII. Discussion des résultats et résumé des conclusions.

I. *Chlorodinitrobenzène et éthylate de sodium.*

a. Influence de la concentration.

b. „ „ l'addition d'eau.

Une série d'expériences a été faite pour trois concentrations; la concentration α est environ égale à la concentration gazeuse (4.7084 gr. de $C_6H_3Cl(AzO_2)^2$ sur 400 c. m. c. pour toutes les expériences), β est $^3/_5$ α et γ est $^1/_5$ α. Puis la teneur en eau de l'alcool, tout en conservant les mêmes concentrations en masses actives, a été variée de 0 % jusqu'à 61.6 %.

La concentration α correspondait, pour la quantité donnée de la substance, avec 25 c. m. c. d'un éthylate de sodium à 0.9323 normal; donc β avec 15 c.m.c. et γ avec 5 c.m.c.

La température était de 15°, le temps est en minutes.

Digitized by Google

1. Alcool éthyl. de 100 %.			2. Alcool de 95.3 %.		
Conc. α. ac. acét. = 0.1028 n.			Conc. α. ac. acét. = 0.1028 n.		
Temps.	Ac. acét.	Const.	Temps.	Ac. acét.	Const.
0	18.72	—	0	20.41	—
11.1	11.50	2.94	18.7	9.95	2.68
21.6	8.42	„	26.4	8.44	56
35.5	6.22	„	31.7	7.33	68
42.5	5.50	„	38.0	6.56	65
49.9	4.90	„	43.25	6.04	62
		moy. 2.94			moy. 2.64
Conc β. ac. acét. = 0.0637 n.			Conc. β. ac. acét. = 0.0642 n.		
Temps.	Ac. acét.	Const.	Temps.	Ac. acét.	Const.
0	22.47	—	0	20.98	—
31.1	9.16	3.26	25.75	10.53	2.86
42.7	7.51	„	32.8	9.38	80
53.75	6.42	25	38.8	8.27	94
63.1	5.69	26	44.6	7.76	84
		moy. 3.26	49.75	7.27	81
			56.4	6.56	89
					moy. 2.85
Conc. γ. ac. acét. = 0.0322 n.			Conc. γ. ac. acét. = 0.0318 n.		
Temps.	Ac. acét.	Const.	Temps.	Ac. acét.	Const.
0	17.32	—	0	15.95	—
19.1	12.56	3.56	18.7	12.18	3.26
43.4	9.29	„	45.4	9.20	19
58.9	8.02	55	54.5	8.38	21
69.1	7.30	56	65.8	7.56	32
86.3	6.39	55	74.5	7.24	18
		moy. 3.56	80.75	6.82	27
					moy. 3.24

Digitized by Google

3. Alcool de 89.5 °/₀.			4. Alcool de 84.2 °/₀.		
Conc. α. ac. acét. = 0.0594 n.			Conc. α. ac. acét. = 0.956 n.		
Temps.	Ac. acét.	Const.	Temps.	Ac. acét.	Const.
0	31.84	—	0	22.55	—
10.25	21.98	2.31	16.6	13.0	2 03
17.7	18.06	29	23.1	11.19	02
24.2	15.48	31	30.5	9.58	04
37.25	12.20	29	35.5	8.86	00
41.85	11.24	31	43.25	7.67	06
		moy. 2.30	51.0	6.86	06
					moy. 2.03
Conc. β. ac. acét. = 0.0637 n.			Conc. β. ac. acét. = 0.0637 n.		
Temps.	Ac. acét.	Const.	Temps.	Ac. acét.	Const.
0	21.47	—	0	22.17	—
20.8	12.50	2.52	30.1	11.63	2.13
27.9	10.97	51	54.1	8.39	15
39.8	9.09	50	61.9	7.80	11
50.6	7.79	54	70.5	7.07	14
65.3	6.55	55	80.75	6.51	11
75.2	5.94	54			moy. 2.13
		moy. 2.52			
Conc. γ. ac. acét. = 0.0253 n.			Const. γ. ac. acét. = 0.0309 n.		
Temps.	Ac. acét.	Const.	Temps.	Ac. acét.	Const.
0	21.50	—	0	16.97	—
36.4	14.02	2.69	38.9	11.52	2.32
49.5	12.59	63	57.1	9 82	43
59.8	11.65	60	65.3	9.45	32
70.5	10.65	66	76.6	8.60	42
85.1	9.73	61	88.9	7.96	38
95.7	9.15	59			moy. 2.39
		moy. 2.63			

Digitized by Google

5. Alcool de 81.5 %.

Conc. α. ac. acét. = 0.0956 n.

Temps.	Ac. acét.	Const.
0	21.86	—
17.7	12.59	1.99
23.4	11.17	95
31.3	9.39	2.02
41.2	8.18	1.94
47.7	7.27	2.01
		moy. 1.98

Conc. β. ac. acét. = 0.0637 n.

Temps.	Ac. acét.	Const.
0	21.88	—
21.65	13.62	2.01
53.4	8.62	07
63.15	7.93	00
69.1	7.23	10
77.85	6.64	11
		moy. 2.06

Conc. γ. ac. acét. = 0.0309 n.

Temps.	Ac. acét.	Const
0	16.68	—
24.8	13.00	2.21
47	10.95	16
65.7	9.53	21
94.9	7.90	27
114.25	7.29	19
		moy. 2.21

6. Alcool de 71.5 %.

J'ai dû renoncer à une expérience pour la concentration α, le chlorodinitrobenzène n'étant plus assez soluble dans cet alcool dilué.

Conc. β. ac. acét. = 0.0637 n.

Temps.	Ac. acét.	Const.
0	23	—
16.4	16.41	1.66
34.75	12.62	62
51.25	10.32	64
63.75	9.17	62
82.75	7.69	64
		moy. 1.64

Conc. γ. ac. acét. = 0.0309 n.

Temps.	Ac. acét.	Const.
0	17.38	—
25	14.07	1.75
47	12.05	75
62.9	11.07	70
78.4	10	75
89.6	9.54	72
98.5	9.02	75
		moy. 1.73

Digitized by Google

7. Alcool de 61.6 %.

Je n'ai plus pu appliquer les concentrations α et β à cause de la solubilité trop petite du chlorodinitrobenzène. Une seule expérience pour la concentration γ a encore donné une bonne constante.

Je n'ai par conséquent pas pu pousser mes expériences plus loin avec des mélanges d'alcool et d'eau, contenant encore plus d'eau.

Conc. γ. ac. acét. = 0.0309 n.		
Temps.	Ac. acét.	Const.
0	17.36	—
37	13.68	1.36
48.9	12.90	32
64.6	11.90	32
77.4	11.23	32
96.9	10.04	40
116.4	9.39	36
		moy. 1.34

Voici le résumé des expériences:

Alcool éthyl.	Conc. α.	Const. β.	Const. γ.
100	2.94	3.26	3.56
95.3	2.64	2.85	3.24
89.5	2.30	2.52	2.63
84.2	2.03	2.13	2.39
81.5	1.98	2.06	2.21
71.5	—	1.64	1.73
61.6	—	—	1.34

Les nombres réunis dans ce tableau ont servi à construire les courbes *a*, *b* et *c* (voir la planche).

Digitized by Google

c. Coefficient de température.

Deux expériences faites à 0° permettent de calculer ce coefficient. J'ai opéré seulement avec de l'alcool éthylique absolu:

Conc. α. ac. acét. = 0.1028 n.					
Temps.	Ac. acét.	Const.	Temps.	Ac. acét.	Const.
0	27.08	—	0	24.72	—
14.9	20.41	0.79	19.7	17.57	0.81
30.9	15.42	88	40.15	13.45	82
48.1	12.66	85	58.6	11.26	80
64.8	10.74	84	79.1	9.63	78
83.05	9.42	81	97.8	8.40	78
104	8.13	80	112.7	7.60	79
		moy. 0.83			moy. 0.80

Pour 15°, j'avais trouvé 2.94.

En appliquant la formule de VAN 'T HOFF:

$$l\frac{k_0}{k_{15}} = A \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1 \times T_2}$$

on calcule le coefficient $A = 1.28$.

On déduit également des nombres donnés qu'à 15° la réaction $C_6H_3(AzO_2)^2Cl + NaOC_2H_5 = C_6H_3(AzO_2)^2OC_2H_5 + NaCl$ s'est passée à moitié après 17 min. et à 0° après 42 min.

Digitized by Google

II. *Chlorodinitrobenzène et méthylate de sodium.*

a. Influence de la concentration.
b. „ „ l'addition d'eau.

Comme le titre du méthylate de sodium, dont j'ai fait usage dans ces expériences, différait un peu (il était de 0.8743 n.) de celui de l'éthylate, les trois concentrations α, β et γ que j'ai appliquées ici ne sont pas identiques à celles des expériences précédentes, quoique d'un même ordre de grandeur. La concentration α est égale à 4.4152 gr. de chlorodinitrobenzène sur 400 c. m. c., β est $^3/_5$ et γ $^1/_5$ de α.

La température était également de 15°.

Digitized by Google

1. Alcool méth. de 100 %.			2. Alcool méth. de 90.8 %.		
Conc. α. ac. acét. = 0.1019 n.			Conc. α. ac. acét. = 0.0865 n.		
Temps.	Ac. acét.	Const.	Temps.	Ac. acét.	Const.
0	22.25	—	0	26.06	—
10⅚	17.51	1.10	17⅙	17.85	1.19
25.5	13.69	08	27.85	14.86	20
38	11.41	10	41⅚	12.18	21
46.8	10.29	11	50.25	11.01	21
55.8	9.36	10	68⅓	9.03	22
65.7	8.38	11			moy. 1.21.
		moy. 1.10			
Conc. β. ac. acét. = 0.0670 n.			Conc. β. ac. acét. = 0.0670 n.		
Temps.	Ac. acét.	Const.	Temps.	Ac. acét.	Const.
0	22.14	—	0	21.75	—
18.95	16.78	1.14	27.2	14.77	1.19
31.33	14.49	14	39.5	12.84	20
44.97	12.60	14	50.6	11.43	22
58.9	11.02	15	60⅚	10.46	22
74.3	9.72	16	69.6	9.77	21
89.75	8.80	14	78.2	9.04	23
		moy. 1.14			moy. 1.21
Conc. γ. ac. acét. = 0.0824 n.			Conc. γ. ac. acét. = 0.0820 n.		
Temps.	Ac. acét.	Const.	Temps.	Ac. acét.	Const.
0	15·73	—	0	14.89	—
29.55	13.40	1.16	85.75	9.80	1.27
72.3	10.95	18	95.2	9·36	1.30
79.7	10.62	18	109.8	8.93	1.28
100.9	9.78	18			moy. 1.28
		moy. 1.18			

Digitized by Google

3. Alcool méth. de 88 %.			4. Alcool méth. de 79.5 %.		
Conc. α. ac acét. = 0.09704 n.			Conc. α. ac. acét. = 0.0970 n.		
Temps.	Ac. acét.	Const.	Temps.	Ac. acét.	Const.
0	23·91	—	0	23.11	—
21.25	14.87	1.24	16.15	15.69	1.31
36.75	11.66	23	25.9	13.04	33
47.2	10.18	22	35.8	11.24	32
61.25	8.66	23	47.6	9.57	33
72.4	7.76	23	60.3	8.25	33
84.3	6.95	23	78·1	6.95	33
		moy. 1.23			moy. 1.33
Conc. β. ac. acét. = 0.0639 n.			Conc. β. ac. acét. = 0.0639 n.		
Temps.	Ac. acét.	Const.	Temps.	Ac. acét.	Const.
0	22.84	—	0	22.55	—
20.8	16.60	1.24	20.2	16.23	1.36
30.0	14.81	„	34.25	13.56	36
42.2	12.95	„	50.5	11.45	35
55.5	11.41	„	64.25	10.06	36
65.3	10.46	„	79.2	8.90	36
75.5	9.66	„	90.25	8.20	36
		moy. 1.24			moy. 1.36
Conc. γ. ac. acét. = 0.0298 n.			Conc. γ. ac. acét. = 0.0298 n.		
Temps.	Ac. acét.	Const.	Temps.	Ac. acét.	Const.
0	17.04	—	0	17.01	—
21.1	14.99	1.32	27	14.28	1.40
42.5	13.31	30	50.75	12.53	39
60.3	12.04	36	74.1	11.20	38
82.6	10.91	34	97.1	10.13	38
101.85	10	36			moy. 1.39
135.15	8.81	36			
		moy. 1.34			

Digitized by Google

5. Alcool méth. de 76 %.

Conc. α. ac. acét. = 0.09704 n.

Temps.	Ac. acét.	Const.
0	22.68	—
21.7	13.85	1.34
34.5	11.20	35
44.5	9.77	35
52.8	8.80	36
61.4	7.96	37
78.8	6.75	36
		moy. 1.35

Conc. β. ac. acét. = 0.0638 n.

Temps.	Ac. acét.	Const.
0	22.66	—
17	17	1.35
34.7	13.49	35
49.5	11.53	35
59.9	10.33	37
78.9	8.88	36
91.8	7.96	39
		moy. 1.36

Conc. γ. ac. acét. = 0.0298 n.

Temps.	Ac. acét.	Const.
0	16.85	—
24.8	14.35	1.39
75.8	11.06	38
99.8	9.86	42
130.8	8.74	41
151.4	8.07	43
		moy. 1.41

6. Alcool méth. de 62 %.

A cause de la solubilité insuffisante la concentration α n'a pas pu être appliquée.

Conc. β. ac. acét. = 0.0639 n.

Temps.	Ac. acét.	Const.
0	22.67	—
14.09	17.60	1.34
31.4	14.03	35
42.9	12.36	34
53.15	11.13	35
67.4	9 76	36
87.4	8.29	37
		moy. 1.35

Conc. γ. ac. acét. = 0.0298 n.

Temps.	Ac. acét.	Const.
0	17.05	—
29.75	14.14	1.36
52	12.67	31
63.75	11.91	33
76.4	10.90	45
88.7	10.47	39
101.9	9.85	42
		moy. 1.38

Digitized by Google

7. Alcool méthylique de 59.4 %.

Une expérience avec la concentration γ seule a pu être effectuée, la solubilité dans cet alcool étant devenue trop petite.

Conc. γ ac. acét. = 0.0298 n.		
Temps.	Ac. acét.	Const.
0	17.01	—
42.3	13.39	1.26
74.9	11.32	29
97.75	10.33	31
124.5	9.33	30
146.3	8.60	32
163.6	8.14	31
		moy. 1.30

Les résultats de ces séries sont réunis dans le tableau suivant; les courbes *d*, *e* et *f* en donnent la représentation graphique.

Alcool méthyl.	Conc. α.	Conc. β.	Conc. γ.
100	1.10	1.14	1.18
90.3	1.20	1.21	1.28
88	1.23	1.24	1.34
79.5	1.33	1.36	1.39
76	1.35	1.36	1.41
62		1.35	1.38
59.4			1.30

Digitized by Google

III. *Bromodinitrobenzène et éthylate de sodium.*

L'étude de cette substance, jointe à celle du dérivé correspondant iodé, permettrait de comparer entre eux les trois halogènes dans des circonstances identiques. L'influence de l'addition d'un sel de sodium a été également examinée avec ce corps; le fait que le NaBr est assez facilement soluble dans l'alcool absolu m'a fait choisir le dérivé bromé au lieu du dérivé chloré.

La couleur orangée assez intense des solutions du bromodinitrobenzène a gêné au début lors du titrage; par plusieurs expériences j'ai réussi à établir rigoureusement le point exact de neutralisation.

Le titre de l'éthylate employé était un peu plus élevé (0.9394 n.) que celui employé dans les expériences sous I et II; les concentrations α, β et γ ne sont par conséquent pas identiques aux mêmes concentrations des expériences précédentes; ils n'en diffèrent pourtant que très peu.

La température était de 15°. La quantité de bromodinitrobenzène pour la concentration α était de 5.8008 gr.

Digitized by Google

a. Influence de la concentration.
b. „ „ l'addition d'eau.

1. Alcool éthylique de 100 %.			2. Alcool de 93.6 %.		
Conc. α. ac. acét. = 0.102 n.			Conc. α. ac. acét. = 0.0866 n.		
Temps.	Ac. acét.	Const.	Temps.	Ac. acét.	Const.
0	21.87	—	0	24.79	—
15.1	18.32	1.90	21.3	14	1.70
26.2	10.40	88	32.05	11.49	69
40.3	8.10	89	38.65	10.25	71
51.8	6.88	88	57.9	7.89	73
70.5	5.53	87	69.3	6.98	72
98.2	4.42	89			moy. 1.71
		moy. 1.88			
2e expérience moy. 1.89					
Conc. β. ac. acét. = 0.0667 n.			Conc. β. ac. acét. = 0.0667 n.		
Temps.	Ac. acét.	Const.	Temps.	Ac. acét.	Const.
0	20.93	—	0	21.84	—
19.85	13.40	2.03	23.6	13.72	1.72
29.8	11.34	03	34	11.83	76
39.7	9.86	03	43.6	10.35	75
49.15	8.69	05	56.6	8.89	77
59.45	7.79	03	65.85	8.17	75
65.73	7·25	05	82.15	7.03	76
		moy. 2.04			moy. 1.75
Conc. γ. ac. acét. = 0.03316 n.			Conc. γ. ac. acét. = 0.0321 n.		
Temps.	Ac. acét.	Const.	Temps.	Ac. acét.	Const.
0	16.08	—	0	15.82	—
37.4	10.96	2.34	16.5	13.60	1.95
52.05	9.73	35	37	11.55	97
69.1	8.63	34	64.5	9.48	2.04
83.35	7.90	33	80.1	8.68	02
93.35	7.47	32	88.85	8.39	1.96
		moy. 2.33			moy. 1.99

Digitized by Google

3. Alcool de 85.9 °/₀.			4. Alcool de 79.4 °/₀.		
Conc. α. ac. acét. = 0.0866 n.			Conc. α. ac. acét. = 0.0866 n.		
Temps.	Ac. acét.	Const.	Temps.	Ac. acét.	Const.
0	26.24	—	0	27.25	—
19.25	16.20	1.42	22	16.80	1.20
40.2	11.48	41	35.65	13.46	22
50.15	9.98	43	48.15	11.49	21
57.45	9.15	43	57.15	10.31	21
74.6	7.64	43	64.25	9.42	25
		moy. 1.42	77.85	8.31	24
					moy. 1.22
Conc. β. ac. acét. = 0.0667 n.			Conc. β. ac. acét. = 0.0667 n.		
Temps.	Ac. acét.	Const.	Temps.	Ac. acét.	Const.
0	22.36	—	0	22.93	—
27.95	14.02	1.43	22.95	15.98	1.24
40.2	12.03	43	32.5	14.11	26
52.65	10.46	45	42.9	12.64	24
69.6	8.77	49	50.05	11.71	25
89.55	7.54	47	75.6	9.31	26
98.4	7	49			moy. 1.25
		moy. 1.46			
Conc. γ. ac. acét. = 0.0331 n.			Conc. γ. ac. acét. = 0.0331 n.		
Temps.	Ac. acét.	Const.	Temps.	Ac. acét.	Const.
0	15.68	—	0	16.09	—
27.75	12.96	1.56	28.4	31.21	1.44
45.5	11.45	56	37.75	12.55	40
53.05	10.86	60	51.9	11.51	44
73.6	9.75	59	59.15	11.14	41
81.4	9.28	62	68.65	10.54	44
		moy. 1.58			moy. 1.43

Digitized by Google

5. Alcool de 74.1 %

La solubilité est insuffisante pour l'application de la concentration α.

Conc. β. ac. acét. = 0.0667 n.			Conc. γ. ac. acét. = 0.0334 n.		
Temps.	Ac. acét.	Const.	Temps.	Ac. acét.	Const.
0	21.90	—	0	15.05	—
27.5	15.20	1.10	48.9	11.71	1.16
35.25	13.94	11	64.4	11	14
44.9	12.60	12	92.7	9.79	15
52.75	11.74	12	103.4	9.30	18
59.3	11.10	12			moy. 1.19
		moy. 1.11			

Les nombres trouvés sont réunis dans le tableau suivant; ils ont servi à construire les courbes *a*, *b* et *c*.

Alcool éthyl.	Conc. α.	Conc. β.	Conc. γ.
100	1.88	2.04	2.33
93.6	1.71	1.75	1.99
85.9	1.42	1.46	1.58
79.4	1.22	1.25	1.43
74.1		1.11	1.16

---

c. Influence de l'addition d'un sel de sodium.

Vu le fait que M. Alph. Steger (l. c.) avait démontré que l'addition d'un sel de sodium n'exerce aucune influence perceptible sur la vitesse de réaction entre l'o-dinitrobenzène

Digitized by Google

et l'éthylate de sodium, tandis qu'il avait prouvé que cette influence existe bien réellement dans le cas de la formation des éthers ordinaires (dans la réaction $CH_3I + NaOC_2H_5 = CH_3OC_2H_5 + NaI$ l'addition de NaI), il me parut à propos d'examiner ici cette même influence. J'ai opéré avec de l'acétate et avec du bromure de sodium et, pour avoir des résultats bien comparables, deux expériences, l'une sans, l'autre avec le sel, ont été faites à la fois.

La concentration était d'un même ordre de grandeur que les β des expériences précédentes. Température 15°, en quelques cas 14°.8.

A. *Acétate de sodium.*

1. Alcool éthyl. de 100 °/₀.

a. 3.3228 gr. de bromodinitrobenzène + 15 c. m. c. d'éthylate de sodium (0.9139 n) à 400 c. m. c.			*b.* Mêmes quantités avec addition de 0.3823 gr. (1/3 mol.) d'acétate de sodium.		
Temps.	Ac. acét. (0.0595 n.)	Const.	Temps.	Ac. acét.	Const.
0	22.47	—	0	19.97	—
14.1	16.09	2.12	15.3	14.37	2.14
35.6	11.24	10	23.7	12.48	13
43.65	10.05	12	31.15	11.27	09
55.2	8.71	14	41.85	9.78	10
67.8	7.62	14	52.5	8.67	09
		moy. 2.12			moy. 2.11

Digitized by Google

2. Alcool de 93 %. Température 14°.8.

a. 3.4440 gr. + 15 c.m.c. d'éthylate (0.9296 n.)			*b.* Comme *a* avec addition de 0.3823 gr. (± 1/3 mol.) d'acétate.		
Temps.	Ac. acét. (0.0553 n.)	Const.	Temps.	Ac. acét.	Const.
0	26.28	—	0	19.16	—
20.5	17.86	1.58	9.9	16.47	1.56
26.9	16.28	57	21.55	14.09	57
38.25	14.0	58	31.2	12.60	57
49.9	12.33	57	48.2	10.70	55
		moy. 1.58			moy. 1.56

3. Alcool de 85.9 %.

a. 3.4157 gr. + 15 c.m.c. d'éthylate (0.9219 n.)			*b.* Comme *a* avec addition de 0.3823 gr. (± 1/3 mol.) d'acétate.		
Temps.	Ac. acét. (0.0595 n.)	Const.	Temps.	Ac. acét.	Const.
0	22.36	—	0	22.23	—
31	13.90	1.48	30.9	13.98	1.44
39.5	12.58	48	41.2	12.50	43
49	11.31	50	50.1	11.33	45
57.5	10.42	50	59	10.34	47
65.5	9.64	51	76	9.10	43
		moy. 1.49			moy. 1.45

4. Alcool de 79.4 %.

a. Quantités comme 3.			*b.* Quantités comme 3.		
Temps.	Ac. acét. (0.0595 n.)	Const.	Temps.	Ac. acét.	Const.
0	22.99	—	0	22.96	—
33.65	14.40	1.30	19.2	17.26	1.26
40.95	13.42	27	37	13.94	28
48	12.42	30	55.5	11.61	29
60.7	11.11	29	64.1	10.97	29
70.9	10.03	33			moy. 1.28
		moy. 1.30			

Digitized by Google

B. *Bromure de sodium.*

1. Alcool éthylique de 100 %. Temp. 14°.8.

a. 3.4440 gr. de substance · 15 c.m.c. d'éthylate (0.9296 n.) sur 400 c.m.c.			*b.* Comme *a* avec addition de 0.8315 gr. (1/2 mol.) NaBr sec.		
Temps.	Ac. acét. (0.0558 n.)	Const.	Temps.	Ac. acét.	Const.
0	22.86	—	0	25.61	—
14.55	16.40	1.95	8.05	19.75	1.92
27.3	13.14	94	16.8	17.55	92
42	10.66	95	36.15	12.92	92
48.3	9.97	93	46.7	11.29	92
64.9	8.26	95	56.8	10.01	93
		moy. 1.95	67.05	9.06	92
					moy. 1.92

2. Alcool de 93.6 %.

a. 3.4805 gr. + 15 c.m.c. d'éthylate (0.9393 n.)			*b.* Comme *a* avec addition de 0.8315 gr. (1/2 mol.) NaBr.		
Temps.	Ac. acét. (0.0666 n.)	Const.	Temps.	Ac. acét. (0.0666 n.)	Const.
0	20.30	—	0	20	—
16.95	14.42	1.77	28.4	12.35	1.64
34.95	11.08	76	36.9	11.14	62
43.2	9.95	78	47.5	9.82	64
50.8	9.18	76	55.5	9.01	65
59.8	8.27	79	65.3	8.17	66
		moy. 1.77			moy. 1.64

c. Comme *a* avec addition de 2.4945 gr. (1 1/2 mol.) NaBr.

Temps.	ac. acét. (0.0595 n.)	Const.
0	22.78	—
21.2	15.74	1.56
30.2	13.87	57
39.9	12.30	57
49.95	10.99	58
59.6	9.96	59
68	9.23	59
		moy. 1.58

Digitized by Google

3. Alcool de 85.2 %.					
a. 3.4440 gr. + 15 c.m.c. d'éthylate (0.9296 n.)			*b.* Comme *a* avec addition de 0.8315 gr. (± 1/3 mol.) de NaBr.		
Temps.	Ac. acét. (0.0610 n.)	Const.	Temps.	Ac. acét. (0.0595 n.)	Const.
0	23.98	—	0	24.82	—
13.7	18.99	1.31	16.9	19.68	1.04
22.7	16.51	36	23.75	18.22	04
34.2	14.38	33	39.7	15.51	03
47.8	12.35	35	49.4	14.30	01
58.25	11.31	32	56.8	13.40	02
		moy. 1.33			moy. 1.02

4. Alcool de 78.7 %.					
a. Quantités comme 3. *a.*			*b.* Quantités comme 3. *b.*		
Temps.	Ac. acét. (0.0610 n.)	Const.	Temps.	Ac. acét. (0.0610 n.)	Const.
0	23.20	—	0	22.23	—
20.7	17.23	1.18	14.9	19.01	0.87
30.1	15.37	19	29.8	16.52	87
41.1	13.71	19	37.5	15.52	87
51.65	12.43	18	44.25	14.80	86
64	11.29	17	58 3	13.36	86
		moy. 1.18			moy. 0.87

Ces constantes peuvent être réunies en deux tableaux.

A. Acétate de sodium.		
Alcool.	Sans acétate.	(± 1/3 mol.) Avec de l'acétate.
100	2.12	2.11
93	1.58 [1])	1.56 [1])
85.9	1.49	1.45
79.4	1.30	1.28

[1]) Température de 14°.8.

Digitized by Google

B. Bromure de sodium.			
Alcool.	Sans bromure.	Avec du bromure ± 1/2 mol.	± 1 1/2 mol.
100	1.95 [1])	1.92 [1])	
93.6	1.77	1.64	1.58
85.2	1.33	1.02	
78.7	1.18	0.87	

d. Coefficient de température.

Une expérience a été faite à 0°; la concentration était α, donc 5.8008 gr. de bromodinitrobenzène et 25 c. m. c. d'éthylate (0.9394 n.) sur 400 c. m. c. d'alcool éthylique absolu.

Le titre de l'acide acétique était de 0.1028 n.

Temps.	Ac. acét.	Const.
0	28.29	—
27.8	20.55	0.46
66.25	15.05	45
86.25	13.21	43
102.3	12.59	42
122	10.85	45
140.5	10.15	44
		moy. 0.44

De ce nombre et de celui trouvé à 15° (1.88) on calcule de la façon indiquée p. 303 pour le coefficient de la température 1.41.

La moitié de la réaction $C_6H_3(AzO_2)^2Br + NaOC_2H_5 = C_6H_3(AzO_2)^2OC_2H_5 + NaBr$ s'est passée p. c. à 15° après 39 min. et à 0° après 76 min.

[1]) Température de 14°.8.

Digitized by Google

IV. *Bromodinitrobenzène et méthylate de sodium.*

J'ai fait seulement deux expériences avec de l'alcool méthylique absolu à la température de 15°; la concentration était d'un même ordre de grandeur que les α des expériences précédentes.

5.2079 gr. de bromodinitrobenzène avec 25 c. m. c. de méthylate de sodium (0.8434 n.) sur 400 c. m. c.; température 15°.

Temps.	Ac. acét. (0.1028 n.)	Const.	Temps.	Ac. acét.	Const.
0	21.18	—	0	21.60	—
18.4	15.98	0.82	16.5	16.63	0.81
37.8	12.76	80	43.3	12.10	82
65.9	9.74	82	64.75	10.07	80
90.5	8.21	80	90.4	8.21	81
112.6	6.95	81	106.6	7.38	81
134.3	6.22	82	120.2	6.81	81
		moy. 0.81			moy. 0.81

V. *Iododinitrobenzène et éthylate de sodium.*

La quantité de ce corps que j'avais à ma disposition n'étant pas très grande, je me suis limité à deux expériences avec de l'alcool éthylique de 100 et de 89.2 %. Il était ainsi possible du moins de comparer entre eux les trois halogènes. La concentration correspondait à β; 4.0303 gr. d'iododinitrobenzène avec 15 c. m. c. d'un éthylate de 0.9139 n. sur 400 c. m. c. Temp. 15°.

Digitized by Google

Alcool de 100 %.			Alcool de 89.2 %.		
1. Temps.	Ac. acét. (0.0596 n.)	Const.	2. Temps.	Ac. acét.	Const.
0	26.87	—	0	25.95	—
22.4	23.12	0.453	18.75	23.06	0.432
42.45	20.54	455	29.2	21.71	432
56.05	19.07	455	41.25	20.40	427
75.75	17.32	454	50.6	19.40	431
91.4	16.09	456			moy. 0.431
		moy. 0.455			

VI. *Expériences avec plusieurs autres corps nitrés aromatiques.*

Au commencement de ce mémoire j'ai remarqué déjà, qu'au début de mes études j'ai fait des expériences provisoires avec une dizaine de corps différents, avant de choisir les trois dinitrobenzènes halogénés. Les résultats obtenus méritent d'être mentionnés ici, soit-il que pour quelques-uns d'entre eux je n'ai pu que constater que la vitesse de réaction avec un alcoolate est trop grande pour être mesurée, même à 0° et à une concentration correspondant à la concentration gazeuse ou la surpassant.

Dans ces cas je n'ai opéré qu'avec les alcools absolus.

1. *a.* Chlorure de paranitrobenzyle et éthylate de sodium.

3.2151 gr. avec 25 c. m. c. d'un éthylate à 0.7499 n. Température 0°.

Temps en min.	Ac. acét. (0.1020 n.)	Const.
0	18.31	—
115	18.19	0.0031
2662	15.62	32
		moy. 0.00315

Digitized by Google

La réaction marche par conséquent, contrairement à ce qui avait été expecté, avec une excessive lenteur.

Même réaction à 15°.

Temps.	Ac. acét. (0.1020 n.)	Const.	Temps.	Ac. acét.	Const.
0	19.19	—	0	17.92	—
554	16.90	0.012	1199	14.24	0.012
1427	15.09	10	1807	12.78	12
4293	8.98	13	3211	10.26	13
		moy. 0.012			moy. 0.012

---

b. Chlorure de paranitrobenzyle et méthylate de sodium.

3.6285 gr. avec 25 c.m.c. d'un méthylate à 0.8463 n. porté à 400 c.m.c. Alcool méthyl. absolu; température 15°.

Temps.	Ac. acét. (0.102 n.)	Const.
0	25.08	—
1371	23.94	0.0013
1378	23.72	16
2863	23.43	10
		moy. 0.0013

Digitized by Google

2. Chlorure d'orthonitrobenzyle et éthylate de sodium.

Les mêmes quantités que dans 1. *a*. Temp. 15°.

1. Temps.	Ac. acét. (0.1020 n.)	Const.	2. Temps.	Ac. acét.	Const.
0	30.83	—	0	31.21	—
1198	27.86	0.0028	1180	28.14	0.0029
3975	22.32	30	3944	22.27	30
7174	17.95	31	5801	19.31	32
8827	15.68	34	7112	17.99	31
		moy. 0.0031			moy. 0.0030

Cette réaction entre le chlorure d'orthonitrobenzyle et l'alcoolate a été étudiée déjà par M.M. Thiele et Dimroth, cependant dans des circonstances de concentration et de température bien différentes de celles dans lesquelles je me suis placé [1]). Ces chimistes ont constaté qu'outre l'éther nitré, il se formait encore e. a. du dinitrostilbène. Il paraît qu'à la dilution très grande de mes expériences du dinitrostilbène ne se forme pas; du moins je n'en ai pas trouvé trace; les coefficients de la réaction restent aussi constants et ne s'abaissent pas.

---

3. Paranitrobenzonitrile et éthylate de sodium.

M.M. Reinders et Ringer [2]) ont prouvé que ces deux corps réagissent très lentement à la température ordinaire dans le sens d'une substitution du groupe nitro par oxyéthyle.

---

[1]) Ann. 305, 103. Voir aussi Bischoff. Ber. 21, 2072; Nef. Ann. 298, 257.

[2]) Ce Rec. 18, 328.

Digitized by Google

Pour avoir un résultat propre à une conclusion, j'ai dû opérer à 45°, surtout parce que la solubilité de la substance n'est que peu notable.

D'abord j'ai fait une expérience plutôt provisoire à 25°, avec 2.0543 gr. de $C_6H_4 . AzO_2 . CAz$ et 15 c. m. c. d'éthylate (0.9394 n.), portés à 400 c. m. c.; celle à 45° a été faite avec les quantités égales.

25°			45°		
Temps.	Ac. acét. (0.0667 n.)	Const.	Temps.	Ac. acét. (0.0658 n.)	Const.
0	26.38	—	0	26.44	—
95	26.31	0.0016	89.3	26.11	0.0084
340	26.15	15	1443	21.96	81
439	26.10	14	2869	19.43	72
456	26.09	14	4270	17.94	64
			5811	16.44	60
			7151	15.66	55

Il est bien clair que dans ce cas on ne saurait parler d'une constante. En cherchant la cause de cet abaissement régulier du coefficient de réaction, la première hypothèse qui se présente est celle d'accepter l'existence d'une seconde réaction qui se passe simultanément avec la transformation trouvée par M.M. Reinders et Ringer. Or la possibilité n'était pas exclue, que l'action des deux substances se passait d'après

$$a.\ C_6H_4 . AzO_2 . CAz + NaOC_2H_5 = C_6H_4 . OC_2H_5 . CAz + NaAzO_2$$

et $$b.\ C_6H_4 . AzO_2 . CAz + NaOC_2H_5 = C_6H_4 . AzO_2 . OC_2H_5 + NaCAz.$$

Or, en examinant le produit de la réaction mise à fin, j'ai pu constater aisément, qu'outre du nitrite du cyanure de sodium était également présent, quoique en quantité

Digitized by Google

moins grande que le nitrite. La réaction *a* est donc la réaction principale, *b* est accessoire; ceci explique pourquoi M.M. R. et R. ont observé la première seule.

---

4 et 5. Chlorure de para- et de métanitrobenzoyle.

La vitesse de la transformation de ces deux corps par un alcoolate marche tellement vite, même à 0° et à la concentration gazeuse, qu'elle est achevée après quelques minutes. Cette réaction ne se prête par conséquent pas à une étude.

M. L. Bruner [1]) a mesuré la vitesse de formation des éthers de l'acide benzoïque, en prenant le chlorure de benzoyle et les alcools libres. Il n'a pas pu trouver des constantes de réaction en appliquant la formule pour les réactions monomoléculaires. Ceci peut être causé par la présence de l'acide chlorhydrique, dont la quantité va en montant pendant la transformation.

---

6. Chlorure de picryle.

La vitesse de transformation de cette substance par l'éthylate est également trop considérable pour pouvoir être mesurée.

---

7 et 8. Trinitrobenzène et chlorodinitrobenzène symétriques.

Ces deux corps (le dernier a été préparé d'après Bader [2])), mis en contact en solution méthylalcoolique très diluée avec

---

[1]) Z. f. phys. Ch. 36, Ref. p. 745.
[2]) Ber. 24, 1653.

Digitized by Google

du méthylate de sodium, donnent lieu à une coloration rouge tellement intense [1]), qu'un titrage essayé de plusieurs manières ne m'a pas réussi.

J'ai pu constater cependant aisément qu'avec le second de ces corps c'est un des deux groupes nitro qui est substitué et non le chlore. Ce fait est intéressant, parce qu'avec son isomère (1. 2. 4.), qui a servi à une partie des expériences précédentes, le chlore est remplacé par oxyalkyle.

VII. *Discussion des résultats et résumé des conclusions.*

Les séries d'expériences dont les résultats ont été donnés dans les pages précédentes permettent plusieurs remarques, qui présentent quelque intérêt. Les courbes qui ont été construites au moyen des nombres trouvés, font sauter aux yeux plusieurs des conclusions.

1. La transformation des dinitrobenzènes monohalogénés (1. 2. 4.) par un alcoolate n'a lieu que dans une seule direction; l'halogène (placé en 1) est substitué quantitativement par oxyalkyle.

La vitesse de substitution de l'halogène par oxyéthyle est plus grande que celle par oxyméthyle.

2. En comparant entre eux les trois dérivés halogénés, on voit que le chlore est substitué le plus facilement, puis vient le brome, ensuite l'iode.

Pour la concentration β et l'éthylate de sodium les constantes sont à 15°, dans l'alcool éthylique absolu, respectivement 3.26, 1.89 et 0.455 et les temps, après lesquels les trois réactions se sont passées à moitié, resp. 17.7, 27,8 et 128 min. Ce résultat, qui confirme les observations plutôt de nature qualitative, faites par d'autres chimistes est très intéressant, il en suit que, contrairement à ce que nous savons des car-

---

[1]) Lobry de Bruyn, ce Rec. 9, 208; 13, 148; 14, 150.

Digitized by Google

bures monohalogénés de la série grasse, l'iode, en présence de deux groupes nitro (1. 2. 4.), est lié beaucoup plus fortement au noyau benzénique que le brome, et celui-ci plus fortement que le chlore. Il sera intéressant d'étudier encore d'autres dérivés halogénés aromatiques dans une même direction [1]).

3. En comparant mes résultats avec ceux obtenus par M. Alph. Steger [2]), on voit que la substitution d'un groupe nitro dans l'o- et le p-dinitrobenzène par oxyalkyle marche notablement moins vite que celle du chlore dans le chlorodinitrobenzène 1. 2. 4.

Avec l'éthylate de sodium la moitié de l'o- et du p-dinitrobenzène n'est transformée à 25° qu'après 8 à 10 h., tandis qu'avec le chlorodinitrobenzène ceci est le cas à 15° après 20 min.

4. La diminution de la concentration fait monter les constantes de la réaction, résultat contraire à celui obtenu par M. Steger dans son étude sur l'o-dinitrobenzène [3]).

a. L'élévation est plus grande pour le dérivé halogéné que pour le dérivé bromé.

b. Elle est plus notable dans l'alcool éthylique que dans l'alcool méthylique absolu.

c. Elle existe également pour les mélanges des deux alcools avec de l'eau; elle devient pourtant moins notable quand la quantité de l'eau augmente.

Le chloro- et le bromodinitrobenzène (1. 2. 4.) se comportent par conséquent, en ce qui concerne l'influence de la dilution, comme les iodures d'alkyles

---

[1]) M. Lobry de Bruyn a constaté également, quoique sans avoir mesuré des vitesses de réaction, que dans les o- et p-nitrobenzènes halogénés l'iode est substitué plus difficilement que le brome et le chlore par oxyalkyle. Rec. 9. 197.

[2]) Ce Rec. 18, 13.

[3]) l. c.

Digitized by Google

étudiés par M.M. Hecht, Conrad et Brückner [1]); le résultat obtenu par eux a été confirmé plus tard par M. Steger [2]).

5. En employant des mélanges d'eau avec l'un des deux alcools, les coefficients de réaction restent des constantes, même avec une quantité d'eau qui va jusqu'à 40 %.

L'addition d'eau fait diminuer les constantes de réaction de l'éthylate de sodium et fait monter d'abord celles du méthylate; ces dernières, dans un certain intervalle, restent les mêmes pour s'abaisser ensuite, d'après ce qu'il semble.

L'influence de l'addition d'eau sur les constantes est le plus notable pour le chlorodinitrobenzène et le moins notable pour l'iododinitrobenzène.

On voit que cette influence de l'emploi, comme dissolvants, de mélanges alcool-eau est tout-à-fait analogue à celle observée par M.M. Lobry de Bruyn et Steger, lors de leurs recherches sur l'o-dinitrobenzène et sur la formation de l'éther [3]).

6. L'addition d'un sel à ions identiques (bromure et acétate de sodium) fait tomber les constantes de réaction (pour le bromodinitrobenzène et l'éthylate de sodium). L'influence du bromure est de beaucoup plus notable que celle de l'acétate. L'abaissement est plus notable pour les alcools dilués d'eau que pour l'alcool éthylique absolu.

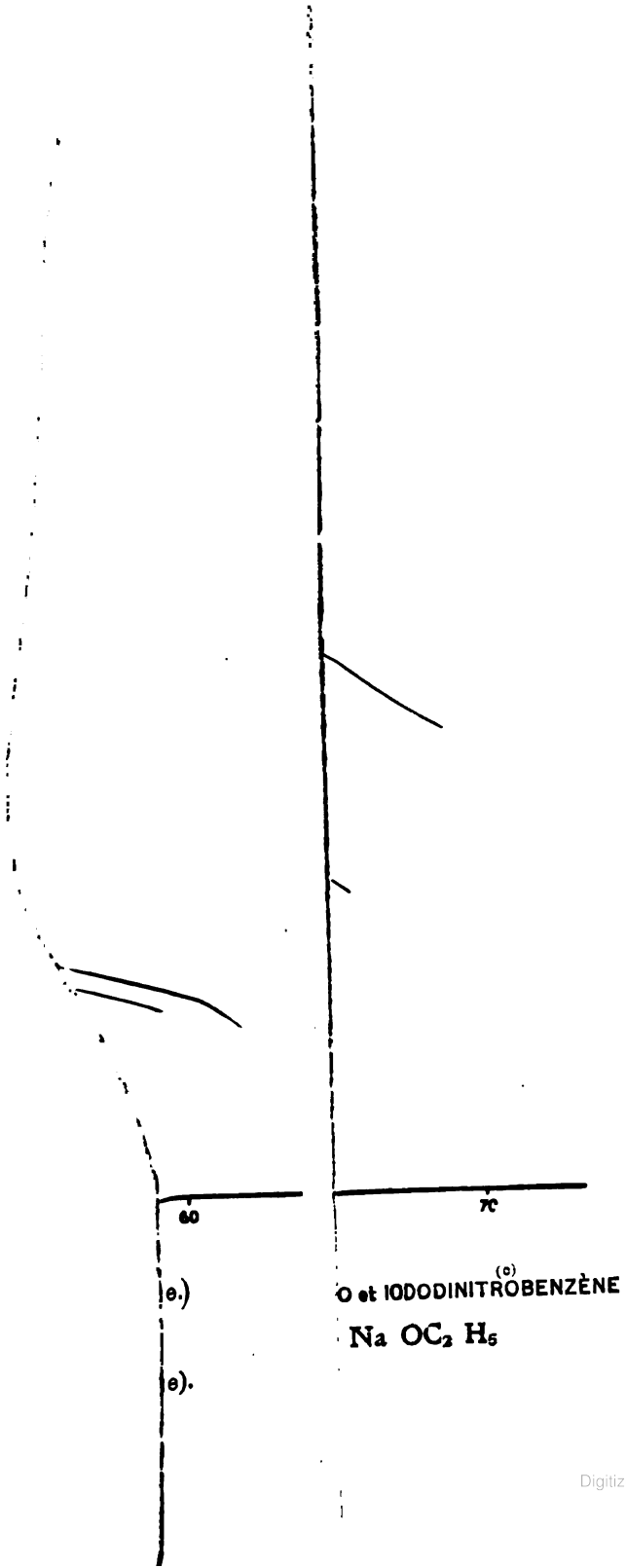
Egalement dans ce cas il existe une différence entre l'o-dinitrobenzène et le bromodinitrobenzène, M. Steger ayant prouvé que l'addition d'un sel de sodium (e. a. celle de nitrite) est sans influence perceptible sur la vitesse de transformation du premier corps par l'éthylate.

Il présentera beaucoup d'intérêt de poursuivre également ces études et d'examiner l'influence d'autres sels encore.

---

[1]) Z. f. phys. Ch. 5. 289 e. s.
[2]) Ce Rec. 18, 32.
[3]) „ „ „ 41, 311.

Digitized by Google



Digitized by Google

Digitized by Google

7. Le coefficient de température pour la réaction: éthylate de sodium et chlorodinitrobenzène est de 1.28; pour le bromodinitrobenzène il est de 1.41.

8. La vitesse de substitution du chlore dans le chlorure de p-nitrobenzyle est plus grande que chez le chlorure d'o-nitrobenzyle.

M. Steger [1]) avait prouvé que pour le p- et l'o-dinitrobenzène il existe une différence analogue.

Le travail précédent fait naître plusieurs questions intéressantes, qui méritent une étude ultérieure.

Amsterdam, Juillet 1901.

Laboratoire de
chimie organique de l'Université.

---

[1]) l. c.

Digitized by Google

Rectification,

PAR M. L. VAN SCHERPENZEEL [1]).

Comme M. le dr. W. MOLZ a eu la bonté de me l'écrire, la formation de l'acide mésitylglycolique, lors de l'oxydation de la mésitylméthylcétone par le permanganate de potassium, a déjà été observée par M.M. V. MEYER et MOLZ, et cet acide se trouve décrit dans leur mémoire *Ueber angebliche Umlagerungen in der Mesitylenreihe, Ber. d. D. Chem. Gesellschaft T.* 30, p. 1270. Dans ce mémoire, p. 1272, les auteurs font aussi mention de la coloration rouge intense (*intensiv fuchsinrothe Faerbung*), qui est observée quand de l'acide mésitylglycolique est chauffé doucement avec de l'acide sulfurique.

Lorsque j'entrepris la préparation de l'acide mésitylglyoxylique, l'édition de RICHTER's *Lexikon der Kohlenstoff-Verbindungen* n'étant pas encore avancée jusqu'à C_{11}, c'est à mon grand regret que j'ai manqué de prendre à temps connaissance du travail de M.M. V. MEYER et MOLZ.

En outre je dois faire remarquer que c'est M. BOUVEAULT, *Bull. d. l. Soc. Chim de Paris, 3e Série, T. XVII*, p. 365 [2]) qui, avant M.M. HOOGEWERFF et VAN DORP, a eu

---

[1]) Voir ce Rec. T. XIX, p. 376.

[2]) Voir aussi: Bull. d. l. Soc. Chim. de Paris, T. XV, p. 1014.

Digitized by Google

recours à la réaction de l'acide sulfurique concentré sur les acides phénylglyoxyliques pour en préparer avec un bon rendement et à l'état pur les acides phénylcarboniques correspondants.

A ces rectifications je me permets d'ajouter deux petites observations, faites lors de l'oxydation de la pseudocumylméthylcétone par le permanganate de potassium selon Claus [1]).

Je n'ai pu observer, quoique la température durant l'oxydation ne dépassât pas 15° C., outre l'acide pseudocumylglyoxylique, la formation d'un acide pseudocumylglycolique.

Peut-être que l'aldéhyde correspondant, que je suppose formé d'une partie de la cétone comme produit primaire (voir ce Recueil T. XIX, p. 382), est moins stable que le mésitylglyoxal, dans lequel deux groupes méthyle sont en position ortho de la chaîne $-CO-C\overset{O}{\underset{H}{}}$, et subit un changement plus profond dans la solution permanganique.

J'obtins l'acide pseudocumylglyoxylique comme une substance molle, qui fut pressée entre des plaques de porcelaine dégourdie et recristallisée d'un mélange de benzine et d'éther de pétrole. Les cristaux obtenus montraient le pt. de fus. 61°—62° C., qu'il me fut impossible de faire monter par des cristallisations réitérées, ou en séparant l'acide d'un de ses sels. Les auteurs qui se sont occupés de cet acide [2]) ont tous observé le pt. de fus. 75°. L'acide avait toutes les propriétés d'un acide glyoxylique. En le faisant bouillir avec de l'acide nitrique étendu (p. sp. 1.1), en le chauffant, mais mieux encore par de l'acide sulfurique à 40°—50°, on pouvait en préparer l'acide durylique, pt. de fus. 149°—150°.

Cet acide ne s'était pas formé de l'acide pseudocumyl-

---

[1]) Journal f. pract. Chemie (2). 41, p. 510.

[2]) V. Meyer et Dittrich, Liebig's Ann. 264, p. 148. Bouveault l. c.

Digitized by Google

glyoxylique en chauffant ce dernier avec une solution aqueuse de permanganate de potassium, d'accord avec mes observations précédentes (ce Rec. T. XIX l. c.)

La pseudocumylméthylcétone qui par oxydation m'avait fourni l'acide pseudocumylglyoxylique, pt. de fus. 61°—62°, montrant comme pt. d'ébull. 245°—250°, comme pt. de fus. 11°, et avait été préparée selon la méthode de Friedel Crafts, modification Boeseken.

Laboratoire de Chimie
de l'Ecole Polytechnique de Delft.

Digitized by Google

Une nouvelle classe de dérivés aldéhydiques [notamment formaliques ou méthyléniques] des oxyacides,

PAR *MM.* C. A. LOBRY DE BRUYN ET W. ALBERDA VAN EKENSTEIN.

Depuis plusieurs années nous connaissons, en premier lieu par les travaux de M. TOLLENS et de ses collaborateurs [1]), les dérivés méthyléniques des polyoxyacides. Ils se forment par l'action condensatrice des acides inorganiques forts; la transformation se passe entre le formaldéhyde et les groupes hydroxyle à fonction alcoolique, tandis que le groupe carboxyle reste intact.

Il est à remarquer que les oxyacides avec un seul hydroxyle alcoolique ne sont par aptes à se condenser avec le formaldéhyde en présence d'un acide fort. Avec l'acide tartrique, qui contient deux hydroxyles alcooliques, WEBER et TOLLENS [2]) n'ont réussi que difficilement [en chauffant à 150° pendant six heures avec de la formaline et de l'acide chlorhydrique de 1.19] à obtenir une très petite quantité (0.6 %) d'une combinaison formalique cristallisée, et encore doutent-ils, que ce soit bien réellement un dérivé de l'acide tartrique.

Au commencement de l'année dernière [3]) nous avons con-

---

[1]) Ann. 292, 31, 40; 299, 316. ALBERDA V. EKENSTEIN et LOBRY DE BRUYN, ce Rec. 19, 178.

[2]) Ann. 299, 335.

[3]) Voir la communication à l'acad. d. Sc. d'Amsterdam, séance du 24 Nov. 1900.

Digitized by Google

staté que plusieurs oxyacides (acides tartrique, citrique, malique, lactique) réagissent avec le formaldéhyde, si l'on opère en solution aqueuse pure. La présence d'un acide fort doit être évité nécessairement, parce que les nouvelles combinaisons sont tout juste excessivement sensibles par rapport aux acides, qui font régénérer les composants.

Une différence essentielle entre les dérivés formaliques déjà connus et ceux que nous avons obtenus est donnée par la circonstance, que dans les premiers le groupe carboxyle est resté intact, tandis que, lors de la formation des derniers, ce groupe a pris part à la réaction. L'hydroxyle du carboxyle et celui à fonction alcoolique entrent en réaction avec le formaldéhyde, sous perte d'eau, et en font naître un anneau probablement de la composition suivante:

$$\begin{array}{c} -\mathrm{CH} - \mathrm{C} = \mathrm{O}. \\ | \qquad\quad | \\ \mathrm{O}.\mathrm{CH_2}.\mathrm{O} \end{array}$$

C'est ainsi que p. e. l'acide tartrique fait naître un corps neutre; le dérivé de l'acide citrique est bibasique, celui de l'acide malique est monobasique.

Les nouvelles combinaisons sont formées par évaporation répétée (10 à 12 fois) des acides avec un excès de formaline. Comme l'acide lui-même empêche l'action du formaldéhyde, et comme la combinaison, une fois formée, subit une lente décomposition par l'eau chaude, il est clair que des quantités assez restreintes des dérivés nouveaux (5 % ou moins) prennent naissance à la fois; il s'agit ici par conséquent d'une réaction d'équilibre. Pour séparer les corps il faut évaporer d'abord au bain-marie, puis dans un exsiccateur dans le vide. Quelquefois ils cristallisent dans le sirop; on peut aussi les extraire par du chloroforme ou du benzène; ce dernier mode d'opérer est nécessaire dans tous les cas ou les dérivés formés sont liquides. Le résidu peut servir à une nouvelle préparation.

En poursuivant nos recherches nous avons constaté, au commencement de cette année, que dans plusieurs cas il

Digitized by Google

y a un grand avantage à appliquer une autre méthode de préparation, dans laquelle la présence de l'eau et la formation de quantités notables et gênantes de trioxyméthylène sont évitées. On se sert alors du trioxyméthylène pulverisé et bien sec, dont un excès est chauffé en tube scellé avec l'acide et du chloroforme, soit en présence ou non de sulfate de soude anhydre, pendant quelques heures à une température d'environ 150°. Le trioxymethylène se dépolymérise en partie et peut réagir ainsi. Par cette méthode nous avons réussi p. e. à préparer le dérivé formalique de l'acide tartrique racémique qui, par voie humide, n'est pas à saisir [1]). Pourtant dans ce cas également le rendement n'est pas très notable.

Le dérivé de l'acide d. tartrique est celui qui a été étudié le plus amplement.

1. *Acide d. tartrique et ses isomères.* Si l'on évapore au bain-marie bouillant une certaine quantité d'acide tartrique ordinaire avec un excès de formaline de 40 %, tout en ajoutant à dix ou douze reprises une nouvelle quantité de cette solution, on retient un sirop qu'on fait sécher autant que possible pendant trois jours dans le vide dans un exsiccateur à acide sulfurique. Si l'on dissout alors la masse amorphe, dure, dans de l'eau froide, on voit se déposer bientôt de petites aiguilles, qui constituent le dérivé diméthylénique de l'acide tartrique. En épuisant la solution quelques fois par du benzène, celui-ci après distillation en abandonne encore davantage; le rendement en est env. de 5 %. Nous n'avons pas réussi, par contre, par l'application de quelques „agents condensateurs" à élever le rendement; tous les corps étrangers ne font que polymériser le formaldéhyde. Le nouveau corps se forme également par l'application de la méthode décrite ci-dessus, dans laquelle la présence de l'eau est exclue; la quantité qui s'en forme peut monter alors à 10 %.

---

[1]) Nous pensons que l'application, de la manière décrite, du formaldéhyde naissant sec, mérite d'être étudiée de plus près.

Digitized by Google

En faisant fondre ensemble l'acide et le trioxyméthylène sec, on en obtient aussi une petite quantité. La cause de ces petits rendements est due, outre à l'action décomposante de l'eau, indiquée déjà, à la formation simultanée en grande quantité du dérivé monoformalique, qui pourtant n'a pas été obtenu par nous à l'état de pureté, mais seulement sous forme de sirop. Nous reviendrons encore sur ce dérivé.

La combinaison diméthylénique peut être recristallisée dans l'eau et dans plusieurs dissolvants organiques [éther, alcools éthylique et méthylique, chloroforme, benzène [1])]. Il faut pourtant se mettre en garde contre une ébullition prolongée avec de l'eau et surtout avec de l'alcool, car ces deux liquides le scindent en formaldéhyde (ou méthylal?) et en acide tartrique. On peut l'obtenir de la solution dans le benzène sous forme de très belles aiguilles longues et épaisses qui, chauffées avec précaution, éclatent en poudre fine à une température de 40° (point de transition?) et fondent à 117°. La substance est très volatile et se sublime déjà avant le point de fusion. Le $[\alpha]_D$ d'une solution dans l'alcool méthylique de 1 % est égal à + 112° [2]). En voici l'analyse:

0.2066 gr. ont donné 0.3137 gr. CO_2 et 0.0655 gr. H_2O.
0.1524 „ „ „ 0.232 „ „ „ 0.0467 „ „
Trouvé: C 41.4, 41.5; H 3.5, 3.35.
Calculé pour $C_6H_6O_6$: „ 41.37; „ 3.45;

La réaction a donc eu lieu d'après l'équation:

$$C_4H_6O_6 + 2\,CH_2O = C_6H_6O_6 + 2\,H_2O.$$

Le nombre des groupes formal $\left(CH_2<^{O}_{O}\right)$ a été déterminé au moyen de phloroglucine, d'après la méthode de

[1]) Des déterminations de solubilité approximatives ont fait voir qu'à la temp. ordinaire, 10 c. m. c. de la solution saturée contiennent: éther 0.12 gr., alc. éth. 0.1 gr., alc. méth. 0.3 gr., eau 0.05 gr., benzène 0.035 gr.

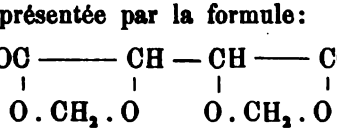
[2]) Au-dessus et au-dessous de 40° le pouvoir rotatoire est le même.

Digitized by Google

M. Clowes [1]). 100 m.gr. ont donné 160 m.gr. de formalphloroglucine ($C_7H_6O_3$); calculé pour deux groupes formal: 159.

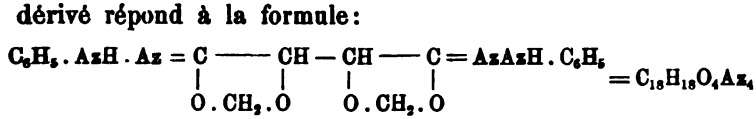
La substance est neutre; la solution aqueuse chauffée commence bientôt à réagir acide. Le pouvoir rotatoire d'une solution alcoolique s'abaisse à l'ébullition pour s'approcher de celui de l'acide tartrique. Les acides et les alcalis dilués la décomposent rapidement; on peut donc aisément titrer le corps; 100 m.gr., chauffés jusqu' à ébullition avec un excès (25 c. m. c.) d'une lessive à $^1/_{10}$ normale, en ont neutralisé 11.55 c. m. c. De ce nombre on calcule un poids moléculaire (minimal) de 173 au lieu de 174.

De ce qui précède il résulte, d'après ce qu'il nous semble, que le dérivé diformalique de l'acide tartrique possède une constitution représentée par la formule:



Cette conception est devenue plus probable encore par la conduite du corps vis-a-vis de la phénylhydrazine. Comme la formule donnée le fait prévoir, la substance réagit avec deux molécules de cette base; on obtient aisément un dérivé cristallisé, sous forme de feuillettes éclatantes, fondant à 220°, en chauffant les deux substances en solution benzénique. On peut le recristalliser dans l'alcool.

Les analyses élémentaires le rendent assez certain que ce dérivé répond à la formule:

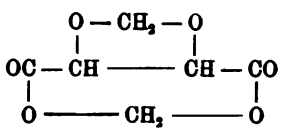


Elles seront répétées après la préparation d'une quantité plus notable.

---

[1]) Ber. 32, 2841.

[2]) La formule:



est également possible. Le poids mol. sera encore déterminé.

Digitized by Google

Le résidu sirupeux, débarrassé par du benzène ou par du chloroforme de la combinaison diformalique, est formé probablement pour la majeure partie de la combinaison monoformalique. On a remarqué déjà que, par un traitement nouveau avec de la formaline, on peut obtenir une nouvelle quantité du produit diméthylénique cristallisé. D'autre part il est totalement transformé en acide tartrique cristallisé par ébullition pendant 1 à 2 heures avec de l'eau ou avec de l'alcool. Nous n'avons pas réussi à l'obtenir à l'état cristallisé; ceci est à remarquer, parce que le dérivé monoformalique de l'acide tartrique racémique a fini par donner des cristaux très hygroscopiques.

Le pouvoir rotatoire de ce dérivé, probablement monoformalique, peut être évalué à environ + 80°.

Nous n'avons pas non plus réussi à en obtenir des sels cristallisés.

Il paraît qu'il existe aussi une seconde combinaison diformalique sirupeuse, dérivé de l'acide tartrique. L'étude de ces corps sera continuée.

L'acide l.tartrique, dont nous n'avions à notre disposition qu'une petite quantité, chauffé à 150° en tube scellé avec du trioxyméthylène et du chloroforme, a également donné un corps cristallisé, fondant à la même température (116° à 117°) que le produit obtenu en partant du d-acide. En dissolvant des poids égaux (100 m. gr.) de ces deux substances dans de l'alcool et en faisant cristalliser, on obtient une substance fondant, comme l'on verra, à la même température (103°) que le produit préparé en partant de l'acide racémique.

Acide tartrique racémique. Il est très remarquable que cet acide, contrairement à ce qui a été constaté pour l'acide d. tartrique, ne réagisse pas du tout avec le formaldéhyde en solution aqueuse. En opérant comme dans le cas de l'acide tartrique [et, comme l'on verra, dans celui de l'acide antitartrique] il ne se forme pas trace d'un dérivé mono- ou diformalique; l'acide racémique cristallisé reste inattaqué après

Digitized by Google

l'évaporation. Il paraît résulter de ces expériences négatives, que les acides d. et l. tartrique, en solution concentrée de formaline, sont enclins plutôt à se réunir en molécules de la combinaison racémique que d'engendrer la formation de combinaisons formaliques, assez instables.

On réussit pourtant à obtenir les dérivés di- et (probablement) monoformaliques, tous les deux à l'état cristallisé, en appliquant la seconde méthode, donc en chauffant en tube scellé pendant 2 à 3 heures à ± 150° avec du trioxyméthylène et du chloroforme [10 gr. de l'acide, 5 gr. de trioxyméthylène sec, 25 c. m. c. de chloroforme et 10 gr. de sulfate de soude anhydre]. Le chloroforme contient dissous le dérivé diformalique [rendement env. 10 %], tandis que la combinaison monoformalique, mélangée à un peu d'acide non attaqué et du trioxymethylène, reste indissoute.

Le premier de ces corps cristallise très bien; son point de fusion est de 103°, nombre trouvé également, comme on l'a remarqué, pour ce composé, préparé en faisant cristalliser des poids égaux des acides diformal-d-et-l-tartrique.

100 m. gr. donnent 163 m. gr. de formalphloroglucine, tandis qu'on calcule 159 pour $C_6H_6O_6$.

Chauffés à l'ébullition avec 25 c. m. c. d'une lessive à $^1/_{10}$ n., 100 m. gr. ont neutralisé 11.2 c. m. c. au lieu de 11.4.

Al'analyse 0.207 gr. ont donné 0.3123 gr. CO_2 et 0.0632 gr. H_2O
Trouvé: C 41.2; H 3.4.
Calculé: „ 41.37; „ 3.45 pour $C_6H_6O_6$

L'autre produit cristallisé non soluble dans le chloroforme, et envisagé comme la combinaison monoformalique, n'a été obtenu qu'en quantité très petite, trop minime pour permettre une étude ultérieure.

L'acide anti(méso)tartrique [on l'a déjà fait observer] réagit avec le formaldéhyde en solution aqueuse. Le rendement est aussi de 5 % environ; le produit, qui cristallise très bien, est un peu plus soluble que le dérivé de l'acide d-tartrique, de sorte qu'on peut l'épuiser facilement

Digitized by Google

du sirop évaporé au moyen d'éther. Son point de fusion de 106° est plus bas qui celui de son isomère; il est inactif. 100 m. gr. en ont donné 158 mgr. de formalphloroglucine; calculé pour $C_6H_6O_6$ 159. Au titrage 100 mgr. ont neutralisé 11.2 c. m. c. d'un alcali à $^1/_{10}$ n., calculé 11.4.

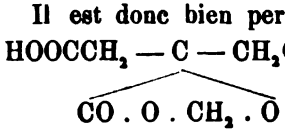
2. *Acide citrique.* La préparation de son dérivé monoformalique se fait de la même manière que dans le cas des acides d- et antitartrique, donc par évaporation avec un excès de formaline [1]). Le produit cristallisé, qui fond à 200°, peut être épuisé au moyen d'éther ou de benzène, et recristallisé dans l'eau chaude. En voici l'analyse:

0.1872 gr. ont donné 0.2817 gr. CO_2 et 0.0659 gr. H_2O
0.1527 „ „ „ 0.2295 „ „ „ 0.0532 „ „
Trouvé: C 41.04, 41.0; H 3.9, 3.9.
Calculé p. $C_7H_8O_7$: „ 41.2; „ 3.9.

100 m. gr. en ont donné 69 m. gr. de formalphloroglucine; calculé pour $C_7H_8O_7$ 67 m. gr.

On peut titrer cette substance, d'abord à froid comme acide bibasique, puis en le chauffant à l'ébullition avec un excès d'une lessive, comme acide tribasique. C'est ainsi que 100 m. gr. ont neutralisé 9.7 c. m. c. d'un alcali à $^1/_{10}$ n. Trouvé par conséquent un équivalent de 103, ou pour un acide bibasique 206. Dans une seconde expérience 100 m.gr., bouillis avec 25 c.m.c. de la même lessive, en ont neutralisé 14.2 c.m.c. Trouvé p. c. un équivalent de 70 qui, pour un acide tribasique, correspond à 210. Le poids moléculaire de $C_7H_8O_7$ est de 204.

Il est donc bien permis de donner à ce corps la formule:



[1]) Il faut remarquer que la deuxième méthode ne peut pas être appliquée ici, parce que, dans les conditions de l'expérience, l'acide citrique donne de l'acide aconitique.

Digitized by Google

3. *L'acide malique*, évaporé avec de la formaline, donne un sirop qui abandonne au benzène un liquide (rendement 3 à 5 %). Celui-ci, refroidi à —10°, ne se solidifie pas. Sa réaction est légèrement acide; il n'est que très peu soluble dans l'eau, mais facilement soluble dans le benzène, le chloroforme, l'alcool et l'éther. D'après le résultat d'un titrage la substance n'est pas encore pure, le résultat étant trop bas; on ne saurait pourtant pas la purifier par distillation, parce qu'à l'échauffement elle se décompose. Le dosage du nombre des groupes formal démontre pourtant qu'on a affaire à un dérivé monoformalique, et qu'il ne contient pas beaucoup d'impuretés [probablement un peu de trioxyméthylène]. 250 m. gr. ont donné 244 m. gr. de formalphloroglucine, tandis qu'on calcule 238. Le pouvoir rotatoire de la substance, telle que nous l'avons eue entre les mains, est de —9°.3 (solution de 1 % dans l'alcool méthylique).

Avec de la phénylhydrazine elle donne une combinaison cristalline, fondant à 206, peu soluble dans l'alcool et présentant le même aspect que le dérivé de l'acide tartrique.

L'acide malique inactif, préparé en partant de l'acide monobromosuccinique, donne un dérivé liquide, ayant les mêmes propriétés que celui de l'acide ordinaire; le rendement en est pourtant encore plus petit et il est inactif.

100 m. gr. en ont donné 97 m. gr. de formalphloroglucine, au lieu de 95.

Il est assez probable, que la formule du dérivé formalique de l'acide malique est:

$$\begin{array}{l} O = C \text{———} CH - CH_2 - COOH. \\ \quad\;\; | \qquad\quad\;\; | \\ \quad\;\; O \,.\, CH_2 \,.\, O \end{array}$$

Nous sommes pourtant d'avis qu'il est possible que le produit soit un mélange de deux substances, la seconde étant un corps non acide. Nous allons continuer encore cette étude.

Les dérivés formaliques des acides lactique, glycolique et glycérique se préparent également par évaporation avec un

Digitized by Google

excès de formaline au bain-marie. Le rendement est également peu notable. Les deux premiers peuvent être enlevés du sirop au moyen de benzine (p. d'éb. d'env. 80°), le dernier au moyen de benzène.

4. *Acide lactique.* Liquide huileux, peu soluble dans de l'eau. 250 m. gr. en ont donné 347 m. gr. de formalphloroglucine; calculé 339 pour

$$\begin{array}{l} CH_3CH \text{——} CO. \\ \quad\;\; | \qquad\quad\; | \\ \quad\; O.CH_2.O \end{array}$$

5. *Acide glycolique.* Liquide huileux, assez soluble dans de l'eau. 250 m. gr. en ont donné 364 m. gr. de formalphloroglucine; calculé 386 pour

$$\begin{array}{l} CH_2 \text{——} C{=}O. \\ \quad\;\; | \qquad\quad\; | \\ \quad\; O.CH_2.O \end{array}$$

6. *Acide glycérique.* Liquide huileux, difficilement soluble dans de l'eau. 100 m. gr. en ont donné 179 m. gr. de formalphloroglucine. On calcule pour un dérivé monoformalique 117 m. gr. et pour un corps formé de deux mol. de l'acide avec trois mol. de formaldéhyde: 170 m. gr. Il est donc bien probable, que tous les groupes hydroxyle se soient condensés avec du formaldéhyde. On verra qu'il en est ainsi dans le cas du poly-oxyacide suivant.

7. *Acide d-saccharique.* Le dérivé formalique se prépare par les deux méthodes. En suivant la première (évaporation avec de la formaline) il faut épuiser le résidu sirupeux par du benzène. Celui-ci abandonne après évaporation un liquide huileux, difficilement soluble dans l'eau.

Le $[\alpha]_D$ d'une solution de 0.4 % dans l'alcool méthylique est d'environ + 62°. La substance est un dérivé triformalique; 100 m. gr. ont donné 175 m. gr. de formalphloroglucine, tandis qu'on calcule 177 pour un corps comme p. e.:

$$\begin{array}{l} O{:}C \text{——} CH - CH \text{——} CH - CH \text{——} C{=}O \\ \quad\;\; | \qquad\;\; | \qquad\;\; | \qquad\;\; | \qquad\;\; | \qquad\;\; | \\ \quad O.CH_2.O \quad O.CH_2.O \quad O.CH_2.O \end{array}$$

Digitized by Google

L'on voit que cette substance diffère notablement de l'acide monoformalsaccharique de MM. Henneberg et Tollens [1]), qui est solide (p. df. 176, $[\alpha]_D = + 119°$).

8. *Acide l-gulonique.* La préparation du dérivé formalique est la même que celle de l'acide triformalsaccharique. Il constitue un sirop assez épais, assez facilement soluble dans de l'eau. Le $[\alpha]_D$ du produit brut est d'environ — 48°. Le dosage des groupes formal indique comme probable, qu'on ait affaire à un acide triformaldigulonique, car 83 m. gr. en ont donné 84 m. gr. de formalphloroglucine, tandis que la composition mentionnée demande 86 m. gr.

Il est évident, que cette substance est tout à fait différente de l'acide diformal-l-gulonique, que nous avons préparé il y a quelques années [2]), et qui a un pt. d. f. de 177° et un $[\alpha]_D$ de — 88°.

Quelques autres acides, les acides mannonique, saccharinique et isosaccharinique se combinent également avec du formaldéhyde; nous n'avons pourtant pas examiné leurs dérivés de plus près.

Nous n'avons pas réussi à obtenir de dérivé formalique de l'acide salicylique, ni des acides oxalique, benzoïque [3]) et mucique. Dans le cas de ce dernier corps le résultat négatif est dû évidemment à son insolubilité.

Nous tenons à insister sur ce point, que l'étude incomplète de la plupart des corps décrits est due en premier lieu aux rendements souvent excessivement minimes.

---

[1]) A. 292, 40.

[2]) Rec. 19, 178.

[3]) M. Descudé (C. R. 132, 1567; 133, 371) a préparé récemment le dibenzoate de méthylène en faisant réagir le chlorure de benzoyle ou l'anhydride benzoïque avec le trioxyméthylène.

(*Note pendant la correction*).

Digitized by Google

Les autres aldéhydes peuvent également réagir avec les oxyacides sans le secours d'un agent condensateur; il en est ainsi p. e. de l'acétaldéhyde et du benzaldéhyde. Les substances formées sont tout à fait différentes des dérivés qui, pour le benzaldéhyde, sont connus déjà depuis longtemps, sont formés sous l'influence d'un acide fort et qui, comme on le sait, ont rendu de si grands services pour augmenter nos connaissances dans le domaine des corps sucrés. Car les dérivés nouveaux sont très peu stables, plus instables encore que les dérivés décrits du formaldéhyde, de sorte que jusqu'ici nous n'avons pas encore obtenu de combinaison pure au moyen du benzaldéhyde.

Acétaldéhyde. Un dérivé cristallisé de l'acide tartrique a été obtenu en chauffant ensemble pendant 2 h., en tube scellé et à 150°, 10 gr. de l'acide avec 6 gr. de paraldéhyde, 30 c. m. c. de chloroforme et 5 gr. de sulfate de soude anhydre. Le plus grande partie de l'acide tartrique est resté indissoute dans le chloroforme; celui-ci est évaporé et le résidu sirupeux est épuisé à quelques reprises avec du benzène. A l'évaporation de celui-ci on obtient des aiguilles à réaction neutre [rendement env. 3 %], fondant à 121°; le $[\alpha]_D$ en solution méthylalcoolique de 1 % est d'environ + 82°. Le dosage des groupes acétal $CH_3 . CH <^{O-}_{O-}$ au moyen de phloroglucine a fait voir que cette méthode, tout en n'étant par très exacte, permet de conclure que deux de ces groupes sont présents.

L'acide citrique, traité comme l'acide tartrique, mais chauffé seulement à 120° [pour éviter la décomposition de l'acide], a donné, de même avec un rendement très petit, des plaques cristallines, peu solubles dans le benzène et qui ont été recristallisées dans l'eau. Le point de fusion est de 180°. Le résultat de l'application de la méthode de Cowles rend assez certain, qu'un seul groupe acétal soit présent dans la molécule.

Comme les dérivés formaliques ces corps sont très instables; en contact avec de l'eau ou avec de l'air humide ils se scindent dans les deux composants.

Digitized by Google

Benzaldéhyde. En chauffant en solution alcoolique de l'acide tartrique avec un excès de benzaldéhyde, le changement assez notable du pouvoir rotatoire [la solution devient lévogyre] indique, qu'une certaine réaction a eu lieu. En évaporant et en distillant dans le vide on retient une substance sirupeuse, qui ne cristallise pas, que nous n'avons su purifier et qui, chauffée avec de l'eau ou avec un peu d'acide dilué, donne très facilement de l'acide tartrique et du benzaldéhyde. Les acides antitartrique et citrique se comportent de la même manière; les produits de réaction sont également sirupeux, ils n'ont pas été obtenus à l'état pur.

Il est nécessaire de mentionner spécialement que l'acide racémique, comme par rapport au formaldéhyde, est aussi indifférent vis-à-vis du benzaldéhyde. En distillant dans le vide tout le benzaldéhyde s'évapore et l'on retient l'acide pur.

Nous apportons ici tous nos remercîments à M. H. I. Hauer qui nous a prêté son secours.

Amsterdam, Juillet 1901.

Digitized by Google

Examen microchimique du thé et quelques observations sur la caféine,

PAR *M.* P. KLEY.

En général, les falsifications du thé se réduisent à trois procédés:

a. On augmente artificiellement le poids du thé.

b. On y mélange des feuilles étrangères qui n'ont pu servir à améliorer la qualité du thé.

c. On y mélange des feuilles de thé qui ont déjà servi.

Pour en augmenter artificiellement le poids, on se sert d'un procédé généralement connu et qui consiste à mélanger au thé du fer, du sable, etc. Toutefois, la macrochimie dispose largement des moyens les plus précis pour reconnaître cette fraude.

Tout le monde connaît également la falsification du thé au moyen de feuilles étrangères. A cet effet, on choisit spécialement des feuilles de saule, de fraise etc., qui paraissent s'y prêter merveilleusement. Dès 1848, après y avoir trouvé de grands profits, on a tâché, en Angleterre, de se faire octroyer un procédé d'après lequel on peut faire du thé avec des feuilles de saule. On a pu constater alors que l'Angleterre avait exporté sur le continent de l'Europe 300.000 livres de ce pseudo-thé.

La constatation de cette fraude est déjà plus difficile. La

Digitized by Google

méthode générale prescrit d'examiner le pourtour du limbe qui doit être serré d'une manière particulière, et la disposition des nervures. Ajoutons que, grâce à la fermentation, la feuille de thé, qui s'est ensuite recoquillée, a été fortement endommagée, et que, pour cette raison, on est obligé d'expérimenter avec du chloral hydraté, pour qu'on puisse, dans les cas favorables, établir nettement les distinctions; d'ailleurs, les feuilles se dépècent au point, qu'on ne trouve que quelques rares fragments auxquels on peut reconnaître que le limbe est serré.

Cette méthode est absolument insuffisante, lorsque le falsificateur a mélangé des feuilles de thé qui ont déjà servi.

On sait qu'à Londres il se fait un trafic considérable des feuilles de thé qui ont servi dans les grands hôtels. Il suffit que le falsificateur les sèche, pour qu'il puisse en faire immédiatement l'usage qu'il se propose. Pendant cette opération, les feuilles de thé — qu'on remue légèrement au besoin — se recoquillent, reprennent leur forme primitive et ne diffèrent en rien de celles auxquelles on les mélange.

La macrochimie se trouve absolument impuissante en face de ce problème. La méthode d'après laquelle on détermine l'extrait total manque son but, les chiffres — pour les bonnes qualités — variant de 37 % à 19 %. Par là, le chiffre de l'extrait total perd toute sa valeur, d'autant plus que les qualités supérieures donnent le moins d'extrait. En outre, l'expert peut être mis en défaut par une dose de tannin qu'on y mélange parfois.

C'est la microchimie qui, d'une manière bien simple, en fort peu de temps et avec une grande certitude, démontre une pareille fraude.

La microchimie se sert de la caféine, alcaloïde qui se rencontre dans toutes les feuilles de la famille des camélias, nommément dans le café et le thé; la quantité varie de 2 % à 3 %.

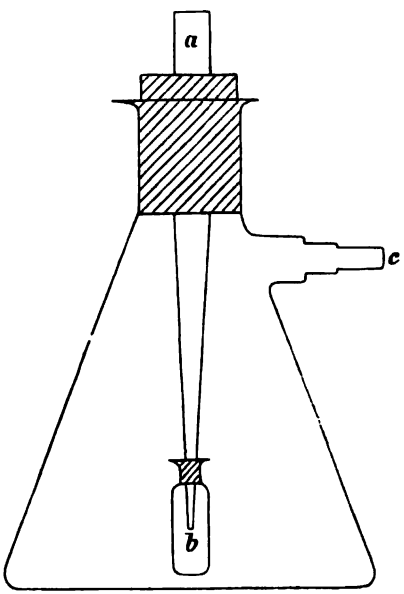
Walter Blyth fut le premier qui, par une simple sublimation d'une seule feuille de thé sur un verre de montre,

Digitized by Google

obtint un sublimé blanc qu'il supposa être de la caféine. Il appliquait déjà cette méthode pour découvrir des feuilles étrangères dans le thé, car s'il n'obtenait pas ce sublimé, il était sûr de n'avoir pas eu affaire à une feuille de thé [1]).

Plus tard, cette méthode fut améliorée et étendue par M. le professeur H. Behrens, qui l'a rendue ainsi plus propre à une analyse microchimique [2]).

C'est sur le même principe que se fonde la méthode suivante qui permet de déterminer la quantité de caféine dans un fragment ($^1/_4$ à $^1/_8$) d'une feuille de thé; en outre, ce procédé a cet avantage qu'après l'opération, les feuilles suspectes, au lieu d'être abîmées, sont restées intactes et peuvent être produites comme preuves convaincantes, ce qui n'était guère possible jusqu'ici. Puisque le thé qui a servi une seule fois, examiné de cette manière, ne montre plus une quantité suffisamment perceptible de caféine — même quand on ne l'a laissé infuser que sept minutes dans un volume quintuple d'eau — il en résulte que cette méthode est d'une grande valeur pour découvrir la susdite falsification.



L'appareil dont on se sert ne se compose que d'un tube de verre effilé (*a*), long d'un décimètre, dans lequel se trouve une petite bourre en

[1]) Analyst ii 39. dont un extrait se trouve dans Allen, Commercial analysis, Vol. III, part. II.

[2]) Microchemische Analyse, Heft IV.

Digitized by Google

amiante. On y attache un petit récipient (*b*) et l'on peut, sous une pression réduite (d'ordinaire il suffit de porter la bouche à *c* et de sucer), sans aucune perte et très vite, filtrer quelques gouttes.

On pulvérise une partie de la feuille suspecte en y mélangeant une dose égale de chaux caustique et un peu d'eau, et l'on sèche le tout vers 100°. On introduit la poudre ainsi obtenue dans le tube *a*; on y ajoute 2 à 3 gouttes d'alcool de 70 % et on filtre. On fait évaporer le liquide filtré, on dépose le résidu sur une petite plaque de mica, on l'entoure d'un anneau d'amiante, d'un demi-millimètre d'épaisseur et d'un centimètre de diamètre, et on couvre la cellule ainsi formée d'une lamelle de verre. Ensuite, on tient la plaque de mica, pendant une seconde ou deux, au-dessus d'un tout petit bec de gaz; la caféine se sublime contre la lamelle. L'opération entière se fait en dix minutes.

Les sublimés ainsi obtenus, observés sous le microscope, paraissent consister en un centre amorphe autour duquel se trouvent les aiguilles de la caféine. Si ces aiguilles ne se montrent pas tout de suite, elles paraissent quand on souffle dessus une ou deux fois; il se produit alors une cristallisation à l'aide de la vapeur d'eau déposée.

Toutefois, le centre reste amorphe, et l'on trouve toujours dans ce sublimé amorphe des cristaux en *X* qui n'ont rien de commun avec les longues aiguilles de la caféine. Or, quand on brise un cristal de caféine avec un fil de platine, et que l'on trace ensuite avec ce fil une ligne à travers le sublimé amorphe, il se forme, après qu'on a encore soufflé dessus à quelques reprises, de longues aiguilles de caféine, qui ont toutes leur origine dans cette ligne. Avec un peu de patience, on peut voir tout ce sublimé amorphe se transformer dans les cristaux susdits de caféine, qui se présentent sous forme d'aiguilles.

Il en résulte que ces sublimés, amorphes en apparence, se composent aussi de caféine et notamment de caféine anhydre — comme il sera démontré plus loin — tandis que

Digitized by Google

les longues aiguilles soyeuses forment la caféine hydratée, que l'on peut obtenir parfaitement de la caféine anhydre en faisant des semis. Quand on examine un cristal de caféine ordinaire, il appert qu'il s'éteint à 31° entre des prismes de Nicol croisés. Quand on élève insensiblement la température de ce cristal, posé sur une plaque de verre, il présente d'abord des taches qui s'éteignent à 90° — tandis que le reste continue à s'éteindre à 31° — et ensuite tout le cristal s'éteint à 90°, tout en conservant sa forme extérieure, si l'on ne compte pas les crevasses à la suite du rétrécissement qui, à leur naissance, dénotent une assez grande élasticité. A la lumière non polarisée. le cristal paraît être parfaitement métamorphosé. Cette conduite différente ne saurait s'expliquer que par une perte d'eau.

Si l'on dissout de la caféine dans l'eau et qu'on la cristallise vers 70°, on obtient des aiguilles courtes et épaisses qui se cristallisent lentement et s'éteignent à 90°. Ces aiguilles ont une forme absolument différente des longues aiguilles soyeuses de la caféine hydratée. Ce sont des cristaux de caféine anhydre. Or, quand on fait des semis dans l'eau mère de ces cristaux avec une très petite quantité de caféine hydratée, chaque semis devient, en quelques secondes, un centre d'aiguilles soyeuses de la caféine hydratée, lesquelles, en peu de temps, remplissent le champ tout entier. Ce fait indique la méthode pour obtenir des cristaux hydratés purs.

En sublimant de la caféine, tant pure, qu'obtenue de feuilles de thé mélangées à de la chaux, on obtient un nombre considérable d'aiguilles qui s'éteignent en ligne droite, à côté d'un certain nombre d'autres qui s'éteignent à 31°. Quand on sublime de la caféine avec une large dose de chaux caustique ou une autre matière qui ralentit la sublimation, il se forme, à côté du sublimé amorphe en apparence, de grands cristaux en *X*.

Afin de déterminer la forme des cristaux de la caféine anhydre, on en sublime à peu près 50 milligrammes dans

Digitized by Google

une éprouvette, sous de l'amiante, pour obtenir un courant régulier de la caféine qui se distille. Après l'avoir chauffée quelques minutes, pendant lesquelles la caféine liquide condensée reflue régulièrement, on brise l'éprouvette et l'on trouve, à mesure qu'on s'écarte du point de caléfaction, une analyse cristalline complète. A l'endroit où s'est condensée la caféine distillée et qui forme une toute petite bande, on trouve, dans la plupart des cas, des cristaux rhombiques nettement développés avec des combinaisons principales de P; ∞ P; et de P; $\infty \breve{P} \infty$; $\infty \bar{P} \infty$. Au bord du liquide condensé, on trouve des sphéroïdes qui, d'ordinaire, se cristallisent magnifiquement. En s'écartant encore davantage du point de caléfaction, on constate une transformation insensible des grands cristaux rhombiques en cristaux sous forme de *X*, dont il a été parlé plus haut. Plus loin se montrent des aiguilles plus longues qui s'éteignent en ligne droite, et la partie extrême, qui est en même temps la plus grande, consiste dans le sublimé amorphe en apparence, lequel ne se compose que de très petits cristaux de caféine anhydre. Pourtant aucune trace d'aiguilles s'éteignant à 31° et qui cependant se rencontrent en petit nombre dans les sublimés.

Un examen prolongé, fait à ce sujet, démontre que quand on prend de la caféine parfaitement anhydre et qu'on la sublime dans la susdite cellule, après y avoir ajouté de l'eau, on ne trouve point d'aiguilles de caféine hydratée dans le sublimé. Toutes les aiguilles qui s'y trouvent s'éteignent alors à 90°; la masse principale est microcristalline, et l'on a beau souffler, il est impossible de leur faire prendre cette forme. Si toutefois, avant de commencer la sublimation, on a fait des semis sur le couvercle en verre — en y brisant un cristal de caféine hydratée qu'on éloigne après, si bien qu'on n'en voit plus de traces, même à l'aide du microscope — il ne se forme guère, pourvu qu'on opère la sublimation avec prudence, que des aiguilles de la forme hydratée. Evidemment, la caléfaction ne doit pas être poussée trop

Digitized by Google

loin. Cela prouverait que, dans les cas ordinaires, les vapeurs emportent avec elles des traces de cristaux hydratés, formant autant de semis sur le couvercle. On trouve rapporté que la caféine anhydre se fond à 231°; mais au delà de 120°, la caféine commence déjà à sublimer sensiblement.

Au-dessus de l'acide sulfurique, la caféine hydratée perd toute son eau de cristallisation; il en est de même dans un bain d'air à 110°.

Cependant les chiffres représentant la quantité d'eau varient énormément. Quand on calcule une molécule d'eau sur une molécule dé caféine, on arrive à la quantité minimum de 8.49 %. Pourtant Liebig ne trouva que 7.85 %, Allen 7.10 %, Martens 8.14 %.

Après ce que nous venons de dire, il n'est pas étonnant que tous ces chiffres soient trop bas, car la caféine ordinaire (celle du commerce), examinée sous le microscope, paraît toujours être plus ou moins effleurie, et renfermer, par conséquent, des quantités variables de caféine anhydre. Aussi ces parties effleuries s'éteignent-elles en ligne droite.

Quand on tâche de les recristalliser, l'on voit toujours, même à des températures basses, se former premièrement un bord de caféine anhydre, reconnaissable à la manière dont elle se comporte dans la lumière polarisée. Viennent ensuite les cristaux hydratés désirés. Le moyen indiqué pour obtenir de bons résultats consistera sans doute à faire des semis, tout en éloignant les cristaux formés les premiers.

Au moment de mettre sous presse, nous prenons connaissance d'un article que vient de publier M. le professeur A. Nestler, sur une méthode de découvrir si le thé a déjà servi, par la sublimation de la caféine (Ztschr. Untersuch. Nahrungs- und Genussm. 1901; 4, 289). L'auteur, après avoir pulvérisé une feuille de thé entière, sublime la caféine,

Digitized by Google

sans aucun alcali, entre deux verres de montre. Voilà donc une méthode que WALTER BLYTH avait déjà découverte et perfectionnée, puisque l'oxyde de magnésium ajouté contribue beaucoup à obtenir des résultats d'une pureté et d'une justesse bien plus grandes.

Avril 1901.

Laboratoire microchimique de Delft.

Digitized by Google

Etudes sur la formation simultanée des produits de substitution isomères du benzène,

PAR *M.* A. F. HOLLEMAN.

Sixième mémoire. Nitration de l'iodobenzène.

(En commun avec *M.* B. R. DE BRUYN).

L'iodobenzène nécessaire pour cette recherche fut préparé d'après la recette que donne M. GATTERMANN dans son „Praxis des organischen Chemikers" 4e Ed. page 206. En rectifiant, environ 100 gr. passèrent entre 183°—185°; à cette température de 185° (non corrigée) tout le reste, soit 375 gr., se distilla. Comme la recette prescrit de dissoudre l'aniline dans de l'acide chlorhydrique, il est probable que ce qui passait avant 185° contenait une trace de chlorobenzène; car le poids spécifique de cette fraction était un peu plus bas que celui de la partie principale, et restait ainsi après un lavage avec l'acide chlorhydrique dilué (éloignement de l'aniline) et avec de l'eau légèrement alcaline (éloignement du phénol). En rectifiant la partie principale in vacuo on l'obtint tout-à-fait incolore. En la refroidissant avec de l'alcool et de l'acide carbonique solide elle se prend en une masse cristalline blanche, fondant à —30°.5. Le poids spécifique de l'iodobenzène fut trouvé à 1.8228 à $\frac{25°.0}{4°}$.

Digitized by Google

Schiff (B. 19, 564) a trouvé 1.8578 à $\frac{0°}{4°}$ et 1.8403 à $\frac{11°}{4°}$, ce qui donne par extrapolation 1.8180 à 25°. Il est donc à supposer que sa préparation contenait une trace de chlorobenzène.

Orthonitroiodobenzène. Pour être sûr de l'avoir entièrement exempt de son isomère para, je l'ai préparé selon la méthode décrite par Ullmann (B. 29, 1880), en partant de l'orthonitraniline pure. Le produit fut distillé dans le vide et cristallisé dans le benzène et l'alcool. Il a la particularité de s'élever considérablement contre les parois du cristallisoir en y formant une efflorescence de petits cristaux très ramifiés. La couleur de la préparation est jaune citron; elle fond à 54°. M. Körner (Jahresberichte für 1875, p. 321) donne pour pt. de fus. 49°.4. En effet, en gagnant l'orthonitroiodobenzène des liqueurs-mères du produit de nitration de l'iodobenzène, comme ce savant l'a fait, on obtient des cristaux ayant ce pt. de fus., mais ils contiennent encore quelques pour-cents de l'isomère para, dont on ne peut que fort difficilement les séparer. Une distillation dans le vide ne donnait pas de résultat; quant aux cristallisations, quoique la différence en solubilité des deux isomères dans le benzène, l'acide acétique glacial, l'alcool, l'éther, soit très grande, ces liquides dissolvent des quantités considérables de para, quand ils contiennent déjà une certaine quantité d'ortho. J'ai obtenu cependant l'ortho pur d'un pt. de fus. de 54° des dites liqueurs-mères, quoique en petite quantité, en les évaporant d'abord et en traitant la masse avec de l'acide acétique glacial à température ordinaire. On filtre rapidement afin d'éviter autant que possible la dissolutiom du para; de ce filtratum se déposent des cristaux du pt. de fus. mentionné.

Paranitroiodobenzène. Ce corps fut préparé par la nitration de l'iodobenzène à basse température (0°). L'isomère ortho se formant en même temps est éloigné par de l'alcool bouillant. Le résidu est recristallisé deux fois dans

Digitized by Google

l'acide acétique glacial. On obtient ainsi le p. nitroiodobenzène tout-à-fait incolore. Son point de solidification fut déterminé avec une quantité d'environ 25 gr. et fut trouvé à 173°.1. Ce corps se dissout difficilement dans la plupart des liquides organiques ordinaires.

Le métanitroiodobenzène fut préparé de la métanitraniline selon le procédé de Fertsch et Heubach (A. **303**, 338). Sa purification fut terminée par une distillation dans le vide. Il avait alors un pt. de fus. de 34°.5.

Poids spécifiques des trois nitroiodobenzènes à 155°.0 [1]). Je les ai déterminés avec les appareils décrits par M. Eykman, ce Rec. **13**, 24. La température fut maintenue constante à 155°.0 par le bromobenzène bouillant. Voici les chiffres trouvés, qui sont exacts jusqu'à une unité de la quatrième décimale.

Poids spéc. du nitroiodobenzène ortho: 1.8100.

Poids spéc. d'un mélange contenant 56.34 % de para et 43.66 % d'orthonitroiodobenzène: 1.8094. Ce chiffre ne diffère que fort peu de celui de l'isomère ortho pur. Le poids spéc. des isomères ortho et para est donc à peu près le même, soit 1.8090 pour l'isomère para à 155°.

Poids spéc. du nitroiodobenzène méta: 1.8039.

Points de solidification et point eutectique de mélanges des isomères ortho et para. Quand on abaisse lentement la température de tels mélanges fondus, dans lesquels l'isomère para est prépondérant, le thermomètre n'accuse pas nettement le point où les cristaux commencent à se séparer. Au contraire on peut très bien observer le point où les derniers cristaux disparaissent, en

---

[1]) Ces poids spécifiques se rapportent à de l'eau de 4° et sont réduits au vide. Cette même remarque est applicable aux poids spéc. mentionnés dans mes mémoires antérieurs sur ce sujet. Quant aux poids spéc. à la température de 155° mentionnés ici, il faut encore observer que le volume des pycnomètres a été déterminé à 80°.05 (voir le 4e mémoire); il faut donc apporter ici encore une correction pour la dilatation du verre dans l'intervalle de 155°—80°.05=74°.95.

Digitized by Google

élevant lentement la température. La disparition des derniers cristaux peut le mieux être observée, en fondant d'abord toute la masse; par un petit abaissement de température il se forme alors des cristaux minces, on élève ensuite aussitôt la température, en agitant avec le thermomètre jusqu'à leur disparition. C'est donc ce dernier point qui fut déterminé. On trouva de cette manière:

Mélange avec	12.4 %	de l'isomère ortho;	disparition	des	derniers	cristaux	à			165°.5
»	»	27.3 % »	»	»	»	»	»	»	»	155°.5
»	»	32.7 % »	»	»	»	»	»	»	»	151°.5
»	»	33.8 % »	»	»	»	»	»	»	»	150°.5

Point eutectique: 45°.2. Ce point put fort bien être observé, parce que la température restait constante pendant plusieurs minutes.

Nitration quantitative de l'iodobenzène à 0° et à — 30°.

Dans ce but 25 gr. d'iodobenzène furent introduits par petites portions dans un mélange de 50 cM³. d'acide nitrique p. sp. 1.48 + 10 cM³. p. sp. 1.52. A chaque nouvelle introduction le liquide se colore en brun-foncé, mais cette coloration disparaît après quelques instants. Le même phénomène s'observe dans la nitration du bromobenzène. Bientôt se sépare le produit nitré; à la fin de l'opération tout est devenu une bouillie assez épaisse. On la triture soigneusement pour être sûr que l'iodobenzène ne soit pas renfermé dans la masse solide et n'échappe ainsi à la nitration. Alors le tout est introduit dans de l'eau froide. Des morceaux assez durs se séparent, qu'il faut pulvériser sous de l'eau, parce que sans cette précaution il est très difficile de débarrasser le produit obtenu de l'acide nitrique adhérent. Les eaux de lavage furent extraites avec de l'éther, qui n'en enlevait cependant qu'une fort petite quantité d'une masse demi-solide sentant l'iodobenzène. Elle ne fut pas réunie à la portion principale. Celle-ci fut séchée à l'air.

Pour le produit obtenu dans la nitration à — 30° la disparition des derniers cristaux fut observée à 149°, à 150°,

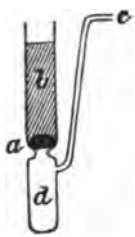
Digitized by Google

et à 149°.2, soit donc à 149°.4. Le point eutectique était situé à 43°.5. Pour le produit obtenu dans la nitration à 0° les chiffres correspondants étaient 150°, 151° et 150°.5, soit en moyenne 150°.5; point eutectique à 43°.1.

Le point eutectique est donc trop bas dans les deux cas, ce qui indique une substance étrangère. Pour déterminer sa nature j'ai déterminé le poids spécifique des produits de nitration; à 155° leurs poids spécifiques étaient

pour le produit obtenu à — 30° 1.8112
" " " " " 0° 1.811

donc un peu plus élevés que pour un mélange d'ortho et para purs. J'ai accumulé encore la substance étrangère en fondant la masse en partie et en l'essorant à la trompe; la partie devenue liquide doit contenir alors la plus grande partie de l'impureté. Cette opération fut exécutée dans un petit appareil en verre indiqué par la figure ci-jointe; il était muni en *a* d'un tampon de ouate servant de filtre à la masse *b* à demi-solide; *c* était adapté à la trompe. Tout l'appareil se trouvait dans un bain d'huile à une température convenable. Le filtratum en *d* s'obtint en séparant les parties *b* et *d* après refroidissement par un trait de lime.



De 16.5 gr. du produit obtenu à — 30° furent obtenus ainsi 5.5 gr. d'un poids spéc. 1.8128 à 155°.

De 26.0 gr. du produit obtenu à 0° furent obtenus ainsi 6 gr. d'un poids spéc. 1.8136 à 155°.

Il était donc évident, qu'il se trouve dans les produits de nitration encore une substance d'un poids spécifique plus élevé; la supposition la plus rationelle est, que cette substance soit le dinitroiodobenzène 1. 2. 4 (I en 1). En effet ce corps, pouvant se former des deux isomères ortho et para, a sans doute un poids spécifique plus élevé que celui des mononitroiodobenzènes.

Digitized by Google

Il était donc nécessaire de savoir si ce corps dinitro se forme, dans les conditions de nitration que j'ai employées, de l'ortho- ou du paranitroiodobenzène, ou de tous les deux. Dans ce but j'ai fait l'expérience suivante: 6 gr. des deux isomères furent mis en contact séparément, pendant deux heures à la température ordinaire, avec un mélange de 12.5 cM³. d'acide nitrique p. sp. 1.48 et 2.5 cM³. de cet acide p. sp. 1.52. L'orthonitroiodobenzène entrait rapidement en solution avec quelque élévation de température. L'isomère para au contraire restait à peu près indissous. En regagnant les substances par l'introduction dans de l'eau, l'isomère ortho avait pris un pt. de fus. de 45°—50°, tandis que ce point n'avait pas subi de variation pour l'isomère para. C'est donc seulement l'ortho qui subit une nitration ultérieure. Il s'en suit, que la quantité du dinitroiodobenzène doit être calculée comme orthonitroiodobenzène dans l'évaluation des quantités qui se forment des deux isomères mononitrés.

Or, la teneur en dinitro peut être trouvée par l'abaissement que subit le point eutectique d'un mélange pur d'ortho et de para, en y ajoutant une quantité connue du corps dinitro. A un mélange pesant 16.19 gr. de 33.8 % d'ortho et 66.2 % de para on ajouta 0.320 gr. de dinitroiodobenzène [1]) 1. 2. 4 soit 2 %. Point eutectique avant cette addition 45°.1, après 42°.1. On a donc un abaissement de 1°.5 pour 1 % de dinitro. Le poids spécifique à 155° de ce mélange fut de 1.8121.

On peut déduire de ces données que l'impureté doit être le dinitroiodobenzène, et ne peut pas être le méta-nitroiodo benzène dont on pouvait aussi soupçonner la présence. En effet, un mélange de 33.8 % d'ortho et 66.2 % de paranitroiodobenzène doit avoir un poids spécifique à 155° de

---

[1]) Cette combinaison fut préparée suivant la méthode de Körner (Soc. 1876, I, 211). Après cristallisation dans l'alcool son pt. de fus. fut trouvé à 90°.5 (Körner mentionne 88°.5).

Digitized by Google

1.8093, en supposant que cette grandeur varie proportionnellement à la composition du mélange. En y ajoutant 2 % de dinitroiodobenzène, le poids spécifique devient 1.8121, soit 0.0028 plus élevé. Dans la nitration à — 30° le point eutectique du produit fut trouvé à 43°.5, soit 1°.7 trop bas, ce qui correspond avec 1.1 % de dinitro; mais cette teneur doit élever le poids spécifique de 0.0016. Parce que le point de solidification du produit indique une composition d'environ 34 % d'ortho sur 66 de para, son poids spéc. devait être 1.8093 dans la supposition, qu'il ne renfermait que les isomères ortho et para. Cependant le point eutectique indique la présence d'un corps étranger, qui doit élever le poids spécifique de 0.0016, quand c'est la combinaison dinitro. Le poids spéc. doit donc être 1.8093 + 0.0016 soit 1.8109, tandis que l'expérience a donné 1.8112, ce qui est encore un peu plus élevé. Le poids spécifique du méta-nitroiodobenzène étant considérablement plus bas que celui de ses isomères, sa présence est donc exclue. Le même raisonnement est applicable au produit de la nitration à 0°. On trouve alors que le poids spéc. calculé est 1.8111, tandis qu'il fut trouvé à 1.811. Nous avons donc constaté que les produits de la nitration se composent de paranitro- et d'orthonitro-, ainsi que d'une petite quantité de dinitroiodobenzène, mais que ce dernier, qui abaisse le point eutectique, se forme par nitration ultérieure d'orthonitroiodobenzène; il doit donc être mis en compte comme étant ce dérivé. Quand on a constaté quelle est l'influence du corps dinitro sur le point de solidification d'un mélange d'ortho et de para, on a toutes les données pour calculer les quantités de para- et d'orthoiodonitrobenzène qui se forment dans la nitration de l'iodobenzène.

J'ai déterminé cette influence pour ce même mélange de 33.8 % d'ortho et 66.2 de para, qui a un point de solidification de 150°.5; ce point est de 150°.0 par l'addition de 2 % du corps dinitro; il s'est donc abaissé d'environ 0°.3 pour une teneur de 1.1 %, comme l'indique le point eutec-

Digitized by Google

tique pour le produit de la nitration à — 30°, et d'environ 0°.35 pour une teneur de 1.3 %, ce qui est indiqué par le point eutectique du produit de la nitration à 0°.

Les points de solidification deviennent donc après cette correction:

149°.7 pour le produit de la nitration à — 30°, correspondant avec 34.7 % d'ortho et 65.3 de para,

150°.8 pour le produit de la nitration à 0°, correspondant avec 33.5 % d'ortho et 66.5 de para.

Maintenant il faut encore augmenter ces chiffres de 0.9 % et 1.1 %, car ces quantités de mononitro sont équivalentes aux pour-cents de 1.1 et 1.3 trouvés pour le dinitro; ainsi on trouve que le produit de la nitration

à −30° cont. 34.7 + 0.9 = 35.6 parties d'o. sur 65.3 parties de p.
„ 0° „ 33.5 + 1.1 = 34.6 „ „ „ 66.5 „ „ „

ou en pour-cents:

à —30°: 35.3 % d'ortho et 64.7 % de para
„ 0°: 34.2 % „ „ 67.8 % „ „

Il est très remarquable que dans ce cas la quantité du produit accessoire qui se forme à —30° soit plus grande que celle qui prend naissance à 0°, parce que dans la nitration du chloro- et du bromobenzène le contraire a lieu. J'étudie maintenant la nitration du fluorobenzène, ce qui complètera cette recherche sur les halogéno-benzènes.

Groningue, Juillet 1901.

Laboratoire de l'Université.

Digitized by Google

360

Sur la conductibilité électrique des acides chloro- et bromonitrobenzoïques,

PAR *M.M.* A. F. HOLLEMAN ET B. R. DE BRUYN.

Etant en possession de huit acides chloro- et bromonitrobenzoïques à un état de pureté plus grande que celle qu'on a atteinte jusqu'ici (voir ce Rec. 20, 207—217), nous en avons profité pour déterminer leur conductibilité électrique. On sait par les recherches de M. OSTWALD (Zeitschr. f. physik. Ch. 3, 418) et de M. BETHMANN (id. 5, 385) que, pour les acides benzoïques disubstitués, on peut calculer approximativement leur constante d'affinité en connaissant celles des deux acides monosubstitués avec les mêmes atomes ou groupes. Dans ce calcul on se base sur la supposition que chaque groupe ou atome exerce son influence sur la constante indépendemment des autres qui se trouvent dans le noyau. On veut calculer par exemple la constante d'affinité de l'acide p-chloro-o-nitrobenzoïque ($CO_2H : AzO_2 : Cl = 1 : 2 : 4$), en sachant que la constante de l'acide orthonitrobenzoïque est 0.616 et celle de l'acide p-chlorobenzoïque 0.0093, soit 1.6 fois plus grande que celle de l'acide benzoïque lui-même. La constante de l'acide 1 : 2 : 4 nommé sera alors $0.616 \times 1.6 = 0.99$; trouvé 1.00. Avec les huit acides nommés il serait donc possible de contrôler de nouveau ce mode de calcul.

Digitized by Google

Voici d'abord les déterminations. Dans les tableaux ci-dissous v est le volume en litres dans lequel se trouve dissous 1 gr. molécule de l'acide; μ est la conductibilité électrique moléculaire pour chaque dilution; $m = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$; K la constante d'affinité.

1. Acide o-chloro-m-nitrobenzoïque $CO_2H : Cl : Az_2O =$ 1 : 2 : 5.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
256	252	70.8	0.67
512	286	80.3	0.64
1024	309	86.8	0.55

$\mu_\infty = 356$ $K = 100\,k = 0.62$; Bethmann trouva 0.65

2. Acide o-chloro-m-nitrobenzoïque $CO_2H : Cl : AzO_2 =$ 1 : 2 : 3.

256	267	75.0	0.87
512	299	84.0	0.85
1024	323	90.7	0.88

$\mu_\infty = 356$; $K = 0.87$.

3. Acide m-chloro-o-nitrobenzoïque $CO_2H : Cl : AzO_2 =$ 1 : 3 : 6.

256	291	81.7	1.44
512	318	89.3	1.44
1024	333	93.5	1.36

$\mu_\infty = 356$; $K = 1.42$; Bethmann trouva 1.52

4. Acide m-chloro-o-nitrobenzoïque $CO_2H : Cl : AzO_2 =$ 1 : 3 : 2.

512	268	75.7	0.45
1024	298	83.7	0.42

$\mu_\infty = 356$; $K = 0.44$.

5. Acide o-bromo-m-nitrobenzoïque $CO_2H : Br : AzO_2 =$ 1 : 2 : 5.

256	266	75.4	0.89
512	300	85.0	0.93
1024	324	91.8	1.01

$\mu_\infty = 353$; $K = 0.91$

Digitized by Google

6. Acide o-bromo-m-nitrobenzoïque $CO_2H : Br : AzO_2 =$ 1 : 2 : 3.

256	278	78.8	1.15
512	308	87.3	1.15
1024	328	92.9	1.19

$\mu_\infty = 353$; $K = 1.16$.

7. Acide m-bromo-o-nitrobenzoïque $CO_2H : Br : AzO_2 =$ 1 : 3 : 6.

256	290	82.2	1 50
512	318	90.1	1.60

$\mu_\infty = 355$; $K = 1.55$. M. Ostwald trouva $K = 1.4$.

8. Acide m-bromo-o-nitrobenzoïque $CO_2H : Br : AzO_2 =$ I : 3 : 2.

1024	287	81 3	0.34

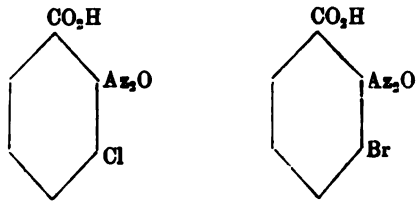
$\mu_\infty = 353$; $K = 0.34$.

Les valeurs de μ_∞ furent empruntées aux mémoires de M.M. Ostwald et Bethmann l. c. Le calcul des valeurs pour K selon le principe énoncé donne les résultats suivants, quand on se base sur les valeurs de K des acides chloro-, bromo- et nitrobenzoïques, trouvées par M. Ostwald l. c. X est l'halogène.

Numéro.	acide $CO_2H : X : AzO_2$	K calculé	K trouvé
Cl 1	1:2:5	0.75	0.62
2	1:2:3	0.75	0.87
3	1:3:6	1.60	1.42
4	1:3:2	1.60	0.44
Br 5	1:2:5	0.83	0.91
6	1:2:3	0.83	1.16
7	1:3:6	1.41	1.55
8	1:3:2	1.41	0.34

Digitized by Google

On a donc une concordance satisfaisante sauf pour les deux acides 1 : 3 : 2.



Quand on calcule les constantes K pour d'autres acides benzoïques disubstitués selon les données de M. Ostwald et M. Bethmann l. c., on trouve dans la plupart des cas une concordance satisfaisante avec les valeurs de K trouvées, tandis que dans certains cas la différence est considérable. Le tableau suivant en donne la preuve.

Nom de l'acide.	Position des groupes CO_2H en 1.	K calculé.	K trouvé.
Ac. dioxybenzoïque. . . .	OH : OH = 3 : 5	0.012	0.0091
„ gallique	OH : OH : OH = 3 : 4 : 5	0.0060	0.0040
„ isovanillique.	OH : OCH_3 = 3 : 4	0.0046	0.0032
„ α-nitrophtalique . . .	CO_2H : AzO_2 = 2 : 3.	12.4	1.22
„ β- „ „	CO_2H : AzO_2 = 2 : 4	0.75	0.60
„ o-nitrosalicylique. . .	OH : AzO_2 = 2 : 3.	0.58	1.57
„ p- „ „ . . .	OH : AzO_2 = 2 : 5.	0.58	0.89
„ oxysalicylique	OH : OH = 2 : 3.	0.15	0.114
„ „ „	OH : OH = 2 : 5.	0.15	0.11
„ pyrogallolcarbonique	OH : OH : OH = 2 : 3 : 4	0.068	0.055
„ protocatechu „	OH : OH = 3 : 4	0.0043	0.0033
„ α-résorcylique.	OH : OH = 2 : 4	0.050	0.0515
„ β- „	OH : OH = 2 : 6	1.73	5.0
„ dinitrobenzoïque . . .	AzO_2 : AzO_2 = 3 : 5	0.20	0.16
„ chloronitro „	AzO_2 : Cl = 3 : 4	0.055	0.046
„ „ „	Cl : AzO_2 = 2 : 4	0.087	1.03
„ „ „	AzO_2 : Cl = 2 : 4	0.99	1.00
„ mésitylique	CH_3 : CH_3 = 3 : 5	0.0044	0.0048
„ uvitique	CH_3 : CO_2H = 3 : 5	0.025	0.030
„ nitrocuminique	AzO_2 : C_3H_7 = 3 : 4	0.029	0.022

Digitized by Google

On voit donc dans ces deux tableaux, que quand il y a différence, la position des groupes est voisine, soit 1:2:3, soit 1:2:6. Pour les acides 1:2:3 il y a cependant quelques autres cas où le calcul coïncide sensiblement avec la valeur trouvée. C'est le cas avec les acides ortho{chloro/bromo}métanitrobenzoïques et pour l'acide oxysalicylique 1:2:3. Dans ces acides un atome de chlore (brome) ou le groupe OH se trouve à la place ortho, tandis que dans les acides où l'on constate une grande déviation, c'est toujours le groupe nitro qui est voisin du carboxyle. On peut comprendre cela en considérant que le groupe nitro à la place ortho augmente la valeur de K 103 fois, tandis que les atomes nommés et l'hydroxyle causent une augmentation de 17—24 fois seulement. Quand l'action du groupe nitro sur le carboxyle est donc entravée par un atome ou groupe se trouvant à la place 3, l'effet doit être beaucoup plus grand que dans le cas où l'action de chlore, brome ou hydroxyle sur la place ortho est diminuée par le groupe nitro en 3.

Groningue, Juillet 1901.

Laboratoire de l'Université.

Digitized by Google

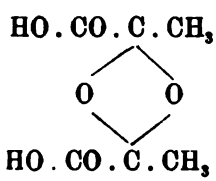
que le composé barytique est le sel basique d'un acide nouveau, nommé par lui acide hydruvique, et formé de l'acide pyruvique selon l'équation suivante:

$$2\,C_3H_4O_3 + H_2O = C_6H_{10}O_7.$$

D'après ce savant le sel basique aurait été transformé par l'action de bioxyde de carbone dans le sel neutre de l'acide hydruvique (très soluble dans l'eau).

M.M. Mulder [1]) et Wolff [2]) ont communiqué qu'ils n'ont pas réussi à transformer ainsi le sel basique en un sel neutre, très soluble dans l'eau. M. Mulder [3]) a trouvé que le sel basique est transformé par de l'acide acétique en un sel neutre, difficilement soluble aussi dans l'eau, d'une formule $C_6H_8O_7Ba$ (séché à 110°). L'acide de ce sel, nommé par lui acide parapyruvique, ne donna pas d'hydrazone avec du chlorhydrate de phénylhydrazine. M. Mulder a donné aussi ses opinions théoriques quant à ce sujet, en supposant qu'une polymérisation oxygénique précède généralement une polymérisation aldolique. Il dit dans son dernier mémoire (pag. 303):

„Les faits nouveaux font supposer, que les sels amorphes de l'acide pyruvique (sels amorphes de Berzélius) contiennent un produit de polymérisation oxygénique. Partant d'une polymérisation de 2 molécules de l'acide pyruvique on a:



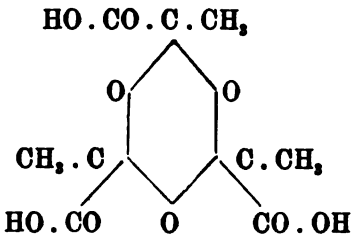
mais ajoutons, qu'une polymérisation de trois molécules est plus probable et répond davantage à ce qui arrive souvent.

---

[1]) Ce Rec. XII, p. 92.
[2]) Ann. 305, p. 154.
[3]) Ce Rec. XIII, p. 393 et XIV, p. 297.

Digitized by Google

Dans ce cas, on aurait:



On pourrait supposer, qu'une polymérisation oxygénique précède généralement, ainsi que dans notre cas, une polymérisation aldolique." Et dans le résumé de ce mémoire: „Devant les faits nouveaux il semble, que l'acide parapyruvique soit un dérivé de l'acide pyruvique par polymérisation aldolique, et que l'acide des sels amorphes (de Berzélius) soit formé par polymérisation oxygénique, ce qui du reste est à poursuivre par l'expérience".

M. Wolff [1]), qui étudia ensuite cette transformation de l'acide pyruvique, indique que quelques agents comme l'hydrate de potassium, l'eau de baryte, le cyanure de potassium, l'ammoniaque etc., transforment déjà en quantités très petites les sels de l'acide pyruvique en ceux de l'acide pyruvique sirupeux (de Berzélius). On obtient ainsi les sels neutres d'un acide bibasique $C_6H_8O_6$, nommé par lui acide parapyruvique [2]). En employant un excès de ces agents, comme l'eau de baryte etc., il se forme les sels basiques de l'acide parapyruvique. Selon ce savant l'acide parapyruvique, obtenu par la méthode indiquée ci-dessus, est un produit de polymérisation aldolique de deux molécules de l'acide pyruvique, donc

---

[1]) Ann. 305, p. 155,

[2]) Quoique M. Wolff ait donné à son produit le nom d'acide parapyruvique, les produits de M. Mulder et M. Wolff ne sont pas identiques. M. Wolff a déjà remarqué cela, car il dit p. 159: „Wenn das Salz mit verdünnter Essigsäure einige Stunden in Berührung gelassen wird, so verräth schon sein Aussehen die eingetretene Veränderung."

Digitized by Google

$$\begin{array}{l} \quad\;\; OH \\ CH_2CCOOH \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH_2COCOOH \end{array}$$

Mais l'acide libre se transforme partiellement en sa lactone. Ainsi selon M. Wolff l'acide pyruvique sirupeux (de Berzélius), se formant par décomposition spontanée des sels de l'acide pyruvique en solution aqueuse, doit être considéré comme un mélange de l'acide parapyruvique et de sa lactone. M. Wolff dit du reste que la détermination exacte de la formule de structure de l'acide parapyruvique est très difficile, parce que les composés sont amorphes et qu'ils se décomposent facilement en donnant du bioxyde de carbone. Et ensuite il dit (p. 156): „Da nun die Parabrenztraubensäure einerseits bei der Synthese der Methyldihydrotrimesinsäure entsteht, andererseits sich leicht in diese überführen lässt, so wird man sie mit hohem Grade von Wahrscheinlichkeit als das Zwischenproduct der Synthese auffassen dürfen; man versteht dann auch, warum die Brenztraubensäure sich bei der Condensation anders verhält wie das Aceton, das heisst, warum sie nicht Trimesinsäure liefert. Streng beweisend sind diese Thatsachen freilich nicht, da die Parabrenztraubensäure durch alkalische Lösungen theilweise in Brenztraubensäure zurückverwandelt wird." [1]).

Nous avons donc vu, que les sels de l'acide pyruvique se transforment:

I. par l'échauffement de leur solution diluée (sels gommeux de Berzélius);

II. par décomposition spontanée en solution diluée;

---

[1]) Maintenant M. Wolff dit de l'acide parapyruvique (Ann. 317, p. 6): „Die Entdeckung der Ketovalerolactoncarbonsäure lässt diese Auffassung aber nicht zu Recht bestehen und ich vermuthe, dass sich an dem Aufbau der Parabrenztraubensäure nicht zwei, sondern drei oder wahrscheinlich vier Mol. Brenztraubensäure betheiligen."

Digitized by Google

III. par un agent de condensation (sels de l'acide parapyruvique).

Ma recherche de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide pyruvique [1]) m'a conduit à l'étude de ces transformations des sels de l'acide pyruvique, et parce que M. WOLFF a donné à son acide parapyruvique la même formule de structure que j'ai attribuée au produit de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide pyruvique, je me suis occupé en premier lieu de la formation et des propriétés du parapyruvate de baryte [2]) de M. WOLFF.

Partie théorique.

Comme on le verra dans la partie expérimentale, les analyses du parapyruvate (W) de baryte ont donné le résultat, que la formule moléculaire de ce composé est $(C_6H_6O_6Ba + 4\,H_2O)_x$. Le corps se décompose par l'ébullition en solution aqueuse en métapyruvate de baryte, qui à son tour donne avec du chlorhydrate de phénylhydrazine l'hydrazone de l'acide pyruvique. Quand la décomposition est complète, on doit obtenir selon la formule $(C_6H_6O_6Ba + 4\,H_2O)_x$: 46.— % d'acide pyruvique. Les déterminations quantitatives ont donné 38—42.5 % d'acide pyruvique sous forme de son hydrazone.

L'écart entre la quantité théorique et la quantité trouvée est encore grande mais, comme les dosages d'une même préparation différaient déjà de 4.— %, il faut l'attribuer à la méthode de dosage. La transformation de l'hydrazone de l'acide pyruvique en solution aqueuse à la température

---

[1]) Ce Rec. XX, p. 81.

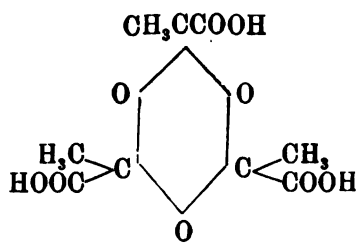
[2]) Je nommerai le parapyruvate de baryte de M. MULDER le parapyruvate (M) de baryte, et celui de M. WOLFF le parapyruvate (W) de baryte.

Digitized by Google

ordinaire ne peut pas être la cause de cette différence de 4.— %, parce qu'on a travaillé toujours dans des circonstances presque égales. Il était encore possible et l'expérience a confirmé cette prévision, que le métapyruvate de baryte se transforme par l'ébullition en solution aqueuse. L'acide métapyruvique donnant l'hydrazone de l'acide pyruvique, c'est un isomère ou un produit de polymérisation oxygénique de l'acide pyruvique. Comme isomère de l'acide pyruvique on doit lui attribuer la formule suivante

$$CH_2 = \overset{\overset{OH}{|}}{C} . COOH.$$

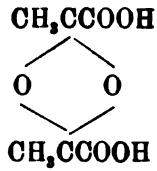
Mais l'acide parapyruvique (W) étant un produit de polymérisation oxygénique de l'acide métapyruvique, il n'est pas vraisemblable que ce dernier acide possède la formule indiquée ci-dessus. Ainsi il y a une grande probabilité que l'acide métapyruvique et par conséquent l'acide parapyruvique (W) soient des produits de polymérisation oxygénique de l'acide pyruvique. Sur de l'acide sulfurique le parapyruvate (W) de baryte perd 15.56 %, c'est à dire $3^1/_3$ des 4 molécules d'eau de cristallisation de la formule empirique $C_6H_6O_6Ba + 4\ H_2O$. Un corps perdant en général un nombre entier de ses molécules d'eau de cristallisation, cette perte partiale est un argument pour la formule moléculaire $(C_6H_6O_6Ba)_3 + 12\ H_2O$. Donc la vraisemblance est grande, que l'acide parapyruvique (W) soit un produit de polymérisation oxygénique de trois molécules d'acide pyruvique:



et que le parapyruvate (W) de baryte consiste en deux chaî-

Digitized by Google

nons annulaires, liés par un, deux ou trois atomes de barium. Peut-être que l'acide métapyruvique est un produit de polymérisation oxygénique de deux molécules d'acide pyruvique:



Ma recherche des transformations des acides para- et métapyruvique me fournira peut-être des arguments pour ces prévisions.

La partie expérimentale est divisée comme il suit:

I. Préparation du parapyruvate (W) de baryte.
   a. Par la transformation du pyruvate de baryte par du cyanure de potassium.
   b. Par la transformation du pyruvate de baryte par de l'hydrate de potassium.
   c. Par la transformation du pyruvate de baryte par de l'eau de baryte.
II. Décomposition du parapyruvate (W) de baryte par de l'eau bouillante.
III. Solubilité et décomposition de l'hydrazone de l'acide pyruvique en solution aqueuse.
IV. Détermination de la quantité de l'hydrazone de l'acide pyruvique, obtenue par décomposition du parapyruvate (W) de baryte par de l'eau bouillante.
V. Détermination de la quantité de l'eau de cristallisation du parapyruvate (W) de baryte.
VI. Le sel basique du parapyruvate de baryte.
VII. Quelques propriétés du parapyruvate (W) de baryte.
VIII. Résumé.

Digitized by Google

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I.

Préparation du parapyruvate (W) de baryte.

a. Par la transformation du pyruvate de baryte par du cyanure de potassium.

Nous nous sommes servis au commencement des indications de M. Wolff [1]). Ainsi 0.6 gr. de cyanure de potassium furent ajoutés à 30 gr. d'acide pyruvique (distillant de 50° à 90° sous une pression de 20 m.m., renfermant ± 80 % d'acide pyruvique pur [2])), dilués de 300 gr. d'eau et neutralisés avec du carbonate de baryte. Tout de suite un précipité se déposa. Après deux jours la masse épaisse fut filtrée et ensuite lavée jusqu'à ce que le filtratum ne fût plus alcalin au tournesol et ne donnât plus l'hydrazone de l'acide pyruvique.

M. Wolff a purifié son produit d'une autre manière. Après filtration il l'a lavé avec peu d'eau et il l'a ensuite séché sur de la porcelaine dégourdie. Le précipité fut ensuite divisé dans de l'eau, filtré, séché etc., et ces manipulations furent répétées jusqu'à ce que le filtratum ne donnât plus l'hydrazone de l'acide pyruvique.

M. Wolff a purifié de cette manière, parce que le précipité est plus insoluble dans l'eau après le séchage, et parce qu'il retient toujours de l'acide pyruvique malgré un lavage prolongé.

J'ai remplacé cette partie de la préparation du parapyruvate de baryte par la méthode indiquée ci-dessus, craignant que le procédé de M. Wolff ne donnât lieu à une souillure du précipité. A l'état humide le précipité retient énergi-

---

[1]) l. c. p. 157.

[2]) Ce Rec. T. XIX, p. 282.

Digitized by Google

quement selon M. Wolff de l'acide pyruvique non transformé, et il est donc possible que le précipité contienne après le séchage du pyruvate de baryte. Du reste le cyanure de potassium peut être transformé facilement par le bioxyde de carbone de l'air en carbonate de potassium, qui donnera à son tour avec du parapyruvate de barium du carbonate de barium et du parapyruvate de potassium. Ainsi le produit de M. Wolff peut contenir aussi du carbonate de barium.

M. Wolff a fait seulement attention à la réaction avec le chlorhydrate de phénylhydrazine; j'ai constaté que le liquide filtré est encore alcalin au tournesol quand il ne donne plus de l'hydrazone (même après 24 heures il ne s'était pas formé d'hydrazone). Il est donc possible que le produit de M. Wolff contienne encore du cyanure de potassium.

Nous avons obtenu de 30 gr. d'acide pyruvique ($\pm$ 80 %) 37 gr. du parapyruvate de baryte $= \pm$ 75 % de la quantité théorique (voir plus bas). Ce produit ne donna pas la réaction de l'azote de Lassaigne.

0.3791 gr. donnèrent	0.2519 gr. CO_2	et 0.1294 gr. H_2O [1]).		
0.3861 „ „	0.2575 „ „	„ 0.1310 „ „		
0.4505 „ „	0.2748 „ $BaSO_4$.			
	Trouvé: C 18.12, 18.19;	H 3.80, 3.77;	Ba 35.87 [2]).	
Calculé p. $(C_6H_6O_6\ Ba+4\ H_2O)_x$:	„ 18.80;	„ 3.66;	„ 35.77.	

---

b. Par la transformation du pyruvate de baryte par de l'hydrate de potassium.

En même temps je me suis procuré le parapyruvate de baryte avec de l'hydrate de potassium comme agent de

[1]) Toutes ces analyses ont été faites avec un mélange de chromate de plomb et de bichromate de potassium.

[2]) D'autres déterminations donnèrent 36.16, 36.46, 36.59, 36.19, 36.65 p. 100 de Ba.

Digitized by Google

condensation. L'addition de deux gouttes de potasse caustique (p. s. 1.34) à 20 gr. d'acide pyruvique (distillant de 50° à 90° sous une pression de 20 m.m.), transformés en pyruvate de baryte par la méthode indiquée ci-dessus, donna après 24 heures un précipité. Ce précipité, lavé avec de l'eau jusqu'à réaction neutre et jusqu'à ce que l'eau ne donnât plus l'hydrazone de l'acide pyruvique, pesait environ 14 gr., après séchage entre du papier buvard, soit à peu près 50 % de la quantité théorique. Il est à remarquer, que le filtratum est déjà neutre quand il donne encore un précipité abondant de l'hydrazone de l'acide pyruvique.

0.4642 gr.	donnèrent	0.3102 gr.	CO_2 et	0.1480 gr. H_2O.
0.4704 „	„	0.3151 „	„ „	0.1445 „ „
0.4932 „	„	0.3022 „	$BaSO_4$.	
0.4001 „	„	0.2444 „	„	

Trouvé: C 18.23, 18.27; H 3.55, 3.42[1]); Ba 36.03, 35.91[2]).

Calc. p. $(C_6H_8O_6Ba + 4H_2O)_x$: „ 18.80; „ 3.66; „ 35.77

---

c. Par la transformation du pyruvate de baryte par de l'eau de baryte.

Le parapyruvate de baryte, obtenu par le cyanure et par l'hydrate de potassium, contenant presque toujours du carbonate de baryte (voir en bas), on s'est servi, pour obtenir un produit plus pur, de l'eau de baryte comme agent condensateur et du pyruvate de baryte pur. On se procure ce dernier sel par précipitation avec de l'alcool de 99 % d'une solution aqueuse du pyruvate de baryte, obtenue par neutralisation de l'acide pyruvique dilué (20 gr. de l'acide dilué avec 200 gr. d'eau) avec du carbonate de baryte à

---

[1]) Le mélange de $PbCrO_4$ et $K_2Cr_2O_7$ était encore un peu chaud.

[2]) D'autres déterminations donnèrent 35.52, 35.85, 35.81 % de Ba.

Digitized by Google

la température ambiante. Le sel se dépose en forme de rhombes [1]). Ces rhombes sont filtrés, lavés avec de l'alcool de 84 % et ensuite séchés entre du papier buvard.

A une solution de 15 gr. de ce sel dissous dans 100 gr. d'eau froide, placée dans une bouteille et débarrassée du bioxyde de carbone par un courant d'oxygène, on a ajouté une solution filtrée de 0.2 gr. $Ba(OH)_2$. Après un jour le précipité est filtré à l'abri de l'acide carbonique de l'air, lavé avec de l'eau (débarrassée du bioxyde de carbone) jusqu'à ce que le liquide filtré ne donne plus l'hydrazone de l'acide pyruvique et ne soit plus alcalin. Ensuite le précipité est séché entre du papier buvard.

0.5171 gr.	donnèrent	0.3454 gr. CO_2	et 0.1817 gr. H_2O.	
0.6028 „	„	0.4047 „	„ „ 0.2036 „	„
0.3516 „	„	0.2106 „ $BaSO_4$.		
0.4157 „	„	0.2500 „	„	

Trouvé: C 18.21, 18.31; H 3.91, 3.76; Ba 35.21, 35.36 [2]).
Calc p. $(C_6H_8O_6Ba + 4H_2O)_x$: „ 18.80; „ 3.66; „ 35.77.

En préparant le produit de condensation suivant cette méthode, j'ai observé de même, que la réaction du filtratum est déjà neutre, quand il donne encore de grandes quantités de l'hydrazone de l'acide pyruvique.

II.

Décomposition du parapyruvate (W) de baryte par de l'eau bouillante.

M. Wolff [3]) communique, que le parapyruvate (W) de baryte se transforme par l'action de l'eau de baryte, de la

---

[1]) On a trouvé: 41.67 % de Ba.
Calculé pour $(C_3H_3O_3)_2Ba + H_2O$: 41.64 „

[2]) D'autres déterminations donnèrent 35.60, 35.56, 36.02 % de Ba.

[3]) l. c. p. 159.

Digitized by Google

Les transformations des sels de l'acide pyruvique,

PAR *M.* A. W. K. DE JONG.

(*Premier Mémoire*).

Les sels de l'acide pyruvique subissent des transformations avec une facilité remarquable. L'illustre savant BERZÉLIUS [1]) a déjà indiqué qu'il existe deux modifications différentes des sels de l'acide pyruvique, c. à d. la modification cristallisée et la modification gommeuse. Il [2]) dit de ces sels: „Die erstere (la modification cristallisée) entsteht, wenn die Mitwirkung der Wärme ausgeschlossen wird, und desto sicherer je kälter die Bereitung des Salzes geschehen kann. Die letztere (la modification gommeuse) dagegen entsteht, wenn eine verdünnte Lösung des Salzes gekocht und sodann abgedunstet wird. Am sichersten glückt ihre Bereitung, wenn die Verdunstung in der Wärme geschieht; aber sie tritt auch bei freiwilliger Verdunstung ein, wenn die Verwandlung beim Kochen richtig vor sich gegangen ist. Bei einigen, z. B. bei den Salzen der alkalischen Erden, entsteht sie durch eine ganz gelinde Erwärmung, und es ist mir nicht bekannt, dass das Salz dann aus der gummiähnlichen Modification wieder in die krystallinische zurück-

---

[1]) Pogg. Ann. 36, p. 1.
[2]) l. c., p. 12.

Digitized by Google

geführt werden kann. Eine im Kochen gesättigte Lösung eines Salzes in einer krystallinischen Modification schiesst in den meisten Fällen beim Erkalten wieder an, so dass zur vollständigen Umwandlung bestimmt erfordert wird, dass die Lösung, welche erwärmt wird, eine etwas verdünnte sei".

Volckel [1]) a communiqué que, quand on décompose le sel de plomb de l'acide pyruvique avec de l'acide sulfhydrique, un acide sirupeux se forme, qui n'est pas volatil et qui donne des sels amorphes. Il conclut de cette donnée que l'acide pyruvique n'est pas régénéré de ses sels. Selon M. Wolff [2]) cette conclusion n'est pas juste; le sel de plomb de Völckel était le sel de plomb de l'acide parapyruvique. Völckel dit p. 72: „Diese syrupartige Säure giebt mit den Basen nur amorphe etwas gefärbte Salze, wie sie auch entstehen, wenn man die krystallisirten brenztraubensauren Salze, in Wasser gelöst, einige Zeit kocht, oder die verdünnten Lösungen derselben nur längere Zeit stehen und bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten lässt."

Mais non seulement la chaleur, mais aussi les alcalis et les autres moyens de condensation transforment les sels de de l'acide pyruvique.

M. Finck [3]) a indiqué, qu'il se forme un précipité très peu soluble dans l'eau, lorsqu'on ajoute un excès d'eau de baryte à de l'acide pyruvique. D'après ce savant le composé serait un sel basique de l'acide pyruvique avec une molécule triplée, de la formule suivante:

$$(C_9H_8O_9)_2Ba_3,\ Ba(OH)_2.$$

Après M. Finck M. Böttinger [4]) a étudié cette transformation du sel de baryte de l'acide pyruvique. Il indique

---

[1]) Ann. 89 p. 65.
[2]) Ann. 305, p. 160.
[3]) Ann. 122, p. 182.
[4]) Ann. 188, p. 312.

Digitized by Google

soude caustique et de l'eau bouillante. Il dit de cette transformation: „Suspendirt man das Salz in Barytwasser oder sehr verdünnter Natronlauge, so nimmt es nach Verlauf einiger Stunden eine gelbliche Farbe an und in der überstehenden Flüssigkeit ist dann etwas Brenztraubensäure enthalten; in der Wärme volzieht sich diese Rückbildung bis zu einem bestimmten Gleichgewichtszustande sehr rasch. Kochendes Wasser bewirkt wenn auch langsam dieselbe Zersetzung, nicht aber Wasser, das mit wenig Essigsäure angesäuert ist. Offenbar bildet das neutrale Salz beim Kochen mit Wasser kleine Mengen von basischem Salz, welche der Umsetzung anheim fallen."

Les produits, obtenus par KCAz et KOH, chauffés avec de l'eau, ne se dissolvaient pas totalement; le produit obtenu par $Ba(OH)_2$ se dissout totalement. Pour déterminer la nature de ce corps qui reste indissous, 20 gr. du produit obtenu avec KCAz furent bouillis avec 1 L. d'eau. Après filtration et séchage entre du papier buvard, on a obtenu $\pm$ 4 gr. de ce produit, difficilement soluble dans l'eau. Il contenait du carbonate de baryte. 0.4062 gr. donnèrent 0.2703 gr. $BaSO_4 = 39.12\ \%$ Ba.

Ainsi les produits obtenus par KCAz et KOH étaient des mélanges de parapyruvate (W) de baryte, de carbonate de baryte (quoiqu'en petite quantité) et d'un autre sel de baryte. Le corps obtenu par KOH était plus pur que celui obtenu par KCAz.

La solution, obtenue par l'ébullition d'un de ces produits avec de l'eau, donna avec du chlorhydrate de phénylhydrazine un précipité abondant.

L'hydrazone fondit à 185°.

0.2228 gr. donnèrent 29.— c. c. d'azote à 9°.5 et sous une pression de 764 m. m.

Calculé pour $C_3H_4O_2 . Az . AzH . C_6H_5$: Az 15.74.
Trouvé: Az 15.87.

Ainsi c'est l'hydrazone de l'acide pyruvique.

Il est facile de constater que le liquide, obtenu par l'ébul-

Digitized by Google

lition du parapyruvate (W) de baryte avec de l'eau, ne contient pas de pyruvate de baryte. L'alcool de 99 % donne un précipité amorphe, tandis que le pyruvate de baryte, obtenu par neutralisation de l'acide pyruvique dilué avec du carbonate de baryte à la température ordinaire, se dépose par l'addition d'alcool à l'état cristallin. Je veux nommer ce sel amorphe le métapyruvate de baryte. Ainsi le métapyruvate de baryte donne avec du chlorhydrate de phénylhydrazine l'hydrazone de l'acide pyruvique.

Le pyruvate de baryte et le métapyrate de baryte donnent aussi des réactions différentes. Le métapyruvate de baryte donne par un échauffement ménagé avec du nitrate d'argent un miroir d'argent; le pyruvate de baryte donne ce miroir par ébullition après quelques minutes. Le métapyruvate de baryte est précipité tout de suite par de l'acétate de plomb, le pyruvate de baryte seulement après quelques heures.

Il était maintenant nécessaire de savoir, si cette décomposition du parapyruvate (W) de baryte par de l'eau bouillante est quantitative.

III

Solubilité et décomposition de l'hydrazone de l'acide pyruvique en solution aqueuse.

A 3.0756 gr. de l'hydrazone nous avons ajouté 500 c. c. d'eau bouillante pour obtenir une solution saturée de l'hydrazone. Après un jour l'hydrazone est filtrée et le filtratum évaporé au bain-marie. L'hydrazone filtrée pesait 2.8935 gr. et le résidu 0.0530 gr. Ainsi 0.1818 gr. de l'hydrazone s'étaient dissoutes et on n'a obtenu qu'un résidu de 0.0530 gr.[1]).

---

[1]) Il résulte de cette détermination que la correction que j'ai donnée ce Rec. T. XIX, p. 282 n'est pas juste.

Digitized by Google

Ce résidu était un mélange d'huile et d'aiguilles de l'hydrazone.

Il était cependant possible, que la chaleur eût décomposé l'hydrazone. Pour vérifier cette supposition nous avons fait bouillir 0.3159 gr. de pyruvate de baryte, préparés selon la méthode indiquée ci-dessus, avec 500 c. c. d'eau; l'on ajouta à la solution refroidie une solution de 1 gr. du chlorhydrate de phénylhydrazine. On a obtenu ainsi 0.2467 gr. de l'hydrazone de l'acide pyruvique; la solution primitive mesurait 435 c. c. et le filtratum 460 c. c.

En ajoutant de même une solution de 1 gr. du chlorhydrate de phénylhydrazine à une solution chaude de 0.3171 gr. de pyruvate de baryte dans 500 c. c. H_2O, on n'a obtenu que quelques aiguilles de l'hydrazone. Ainsi il résulte de ces expériences, que l'hydrazone de l'acide pyruvique est transformée par la chaleur en solution aqueuse.

Mais aussi à la température ordinaire l'hydrazone se transforme, quoique plus lentement.

Pour déterminer la solubilité de l'hydrazone dans l'eau à la température ordinaire, nous avons ajouté 500 c. c. H_2O à 2.8781 gr. de l'hydrazone. Cette solution fut filtrée après quelques jours et l'hydrazone, séchée sur de l'acide sulfurique, fut pesée. Ensuite l'hydrazone fut ajoutée au filtratum, filtrée après quelques jours, pesée etc. On a trouvé ainsi que 100 c. c. d'eau dissolvaient

en	3	jours	0.0176	gr.	de	l'hydrazone
„	6	„	0.0240	„	„	„
„	10	„	0.0395	„	„	„
„	16	„	0.0599	„	„	„

Ainsi la solubilité de l'hydrazone de l'acide pyruvique augmente avec le temps. L'hydrazone se transforme déjà à la température ordinaire en solution aqueuse. Parce qu'il s'agissait pour moi de savoir la correction, qu'on doit ajouter à la quantité pesée de l'hydrazone de l'acide pyruvique

Digitized by Google

pour la solubilité et la décomposition de ce corps dans l'eau à la température ordinaire, je me suis servi de la méthode suivante. J'ai pesé la quantité de l'hydrazone, qui s'est déposée par l'addition d'une solution du chlorhydrate de phénylhydrazine (± 1 gr.) à une solution du pyruvate de baryte pur. L'eau de lavage ne dissolvant que peu d'hydrazone, la correction est calculée pour la différence entre les quantités théorique et trouvée de l'hydrazone de l'acide pyruvique et pour la solution primitive. Pour travailler toujours dans des circonstances presque égales, on a précipité la solution refroidie et filtré l'hydrazone après un jour.

Le tableau suivant donne les résultats obtenus.

Quantité employée du pyruvate de baryte	Quantité pesée de l'hydrazone de l'acide pyr.	Solution primitive.	Filtratum.	Correction pour la solubilité et la transformation de l'hydrazone de l'acide pyr. pour 100 c.c. d'eau.
0.3345 gr.	0.2073 gr.	540 c. c.	600 c. c.	0.0287 gr.
0.3159 „	0.2467 „	435 „	460 „	0.0219 „
0.3157 „	0.2742 „	320 „	370 „	0.0210 „
0.2958 „	0.2534 „	220 „	270 „	0.0303 „
0.3017 „	0.2892 „	135 „	160 „	0.0280 „
			en moyenne	0.0259 gr.

Ainsi la quantité pesée de l'hydrazone de l'acide pyruvique doit être augmentée de 0.0259 gr. pour 100 c. c. de la solution primitive.

Digitized by Google

IV.

Détermination de la quantité de l'hydrazone de l'acide pyruvique, obtenue par décomposition du parapyruvate (W) de baryte par de l'eau bouillante.

La détermination de la quantité de l'hydrazone, obtenue du parapyruvate (W) de baryte, se fait ainsi. Une quantité du parapyruvate (W) de baryte ($\pm$ 0.3 gr.) est bouillie ($^1/_4$ à $^1/_2$ heures) avec de l'eau et à cette solution, refroidie par la conduite d'eau, on ajoute une solution froide du chlorhydrate de phénylhydrazine. L'hydrazone est filtrée le jour suivant et pesée après séchage sur de l'acide sulfurique. La solution primitive et le filtratum sont mesurés. Les produits, obtenus avec KCAz et KOH comme condensateurs n'étant pas purs [1]), je n'ai fait que quelques déterminations de ces produits. Le produit obtenu avec 0.6 gr. KCAz, ajoutés à 30 gr. d'acide pyruvique transformés en pyruvate de baryte, est très impur; je me suis procuré alors un autre produit par l'addition de 0.1 gr. KCAz à la même quantité d'acide pyruvique, transformé en pyruvate de baryte. Aussi de ce produit il resta un résidu en chauffant avec de l'eau.

0.3985 gr. de ce produit donnèrent 0.2826 gr. de l'hydrazone de l'acide pyruvique et 0.2614 gr. $BaSO_4$, tandis que la solution primitive mesurait 90 c. c. et le filtratum 130 c. c.

0.4221 gr. du même produit donnèrent 0.3107 gr. de l'hydrazone de l'acide pyruvique, tandis que la solution primitive mesurait 70 c. c. et le filtratum 120 c. c.

Trouvé: $C_3H_4O_3$ pesé 35.—, 36.5; corr. 40.—, 39.—; Ba 36.65.
Calc. p. $(C_6H_6O_6\,Ba + 4\,H_2O)_x$: $C_3H_4O_3$ 46.—; Ba 35.77.

Le produit obtenu par KOH comme agent condensateur donna le résultat suivant:

---

[1]) Voir p. 377.

Digitized by Google

0.4056 gr. donnèrent 0.3151 gr. de l'hydrazone de l'acide pyruvique et 0.2450 gr. $BaSO_4$, tandis que la solution primitive mesurait 100 c. c. et le filtratum 165 c. c.

Trouvé: $C_3H_4O_3$ pesé 38.5; corr. 41.5; Ba 35.77.

Calculé p. $(C_6H_6O_6Ba + 4\,H_2O)_x$: $C_3H_4O_3$ 46.—; Ba 35.77.

Les tableaux suivants montrent les résultats, obtenus avec le produit préparé au moyen de $Ba(OH)_2$ comme agent condensateur. Le premier tableau contient les chiffres obtenus du produit indiqué ci-dessus, préparé par l'addition de 0.2 gr. de $Ba(OH)_2$ à 15 gr. du pyruvate de baryte; le second tableau ceux qui sont obtenus d'un produit préparé par la méthode indiquée ci-dessus en additionnant 0.06 gr. $Ba(OH)_2$ à 30 gr. du pyruvate de baryte.

Quantité employée du parapyr. (W) de baryte.	Quantité pesée de l'hydrazone de l'acide pyr.	Solution primitive.	Filtratum.	Pour 100 d'acide pyr.	Pour 100 d'acide pyr. corrigés.
0.3854 gr.	0.2014 gr.	410 c. c.	460 c. c.	26.—	40.—
0.3221 „	0.2400 „	140 „	160 „	37.—	42.5
0.3796 „	0.2968 „	100 „	130 „	40.—	42.5
0.3583 „	0.2784 „	50 „	80 „	39.—	40.—
0.4360 gr.	0.2338 gr.	400 c. c.	420 c. c.	26.5	38.5
0.3448 „	0.2135 „	245 „	300 „	30.5	39.5
0.4481 „	0.3129 „	240 „	300 „	35.—	42.—
0.3039 „	0.1764 „	220 „	250 „	29.—	39.5
0.3169 „	0.2074 „	160 „	210 „	32.5	39.—
0.3368 „	0.2449 „	90 „	130 „	36.—	39.5
0.3151 „	0.2454 „	90 „	120 „	38.5	42.—

Il y a une différence maximum de 4 % entre les pourcents de l'acide pyruvique corrigés de ces déterminations, faites du même produit. Il se peut que la cause en doit être cherchée dans la correction qui est ajoutée pour la solubilité et la décomposition de l'hydrazone de l'acide

Digitized by Google

pyruvique en solution aqueuse. Nous avons vu que cette correction n'est pas constante, mais qu'elle varie dans cinq déterminations de 0.0210 à 0.0303 gr. Il est facile de comprendre que cette différence monte à quelques pour-cents, quand la solution primitive a un grand volume. La première détermination du second tableau donne aussi pour le minimum, la moyenne et le maximum de la correction les p. 100 suivants: 36.—, 38.5, 40.—. Cette incertitude de la correction qu'on doit ajouter peut expliquer la différence entre les résultats des déterminations, qui ont été faites avec une solution primitive de quelques 100 c. c. Mais le second tableau nous montre aussi deux déterminations avec une solution primitive égale à 90 c. c., qui donnent cependant une différence de 2.5 % entre les pour-cents de l'acide pyruvique. La différence de 10 c. c. d'eau de lavage n'a que peu d'influence. Quand on calcule pour ces déterminations les p. 100 d'acide pyruvique, en employant le minimum, la moyenne et le maximum de la correction, on obtient

38.5,	39.5,	40.—
41.5,	42.—,	43.—

Il reste encore une différence de 1.5 % entre le maximum de la première et le minimum de la seconde détermination. Cette différence ne peut être expliquée par la solubilité et la décomposition de l'hydrazone.

L'expérience suivante nous montre cependant que le métapyruvate de baryte se transforme aussi par l'ébullition en solution aqueuse, et il est possible que cette transformation soit la cause de la différence entre les quantités trouvée et théorique de l'acide pyruvique.

0.3607 gr. de parapyruvate de baryte, du même produi dont on s'est servi pour les déterminations du second tableau, ont été bouillis, en employant un réfrigérant ascendant, pendant 4 heures avec 500 c. c. H_2O. L'addition de 1 gr. de chlorhydrate de phénylhydrazine à la solution refroidie n'a

Digitized by Google

donné que quelques aiguilles; en calculant pour le maximum de la correction on obtient 30 %. Le métapyruvate de baryte se transformant par l'ébullition en solution aqueuse, il ne sera pas possible d'obtenir la quantité théorique de l'hydrazone de l'acide pyruvique. Mais il résulte cependant évidemment de ces déterminations, que le parapyruvate (W) de baryte est transformé par l'ébullition en solution aqueuse en métapyruvate de baryte, qui à son tour donne avec du chlorhydrate de phénylhydrazine l'hydrazone de l'acide pyruvique.

V.

Détermination de la quantité de l'eau de cristallisation du parapyruvate (W) de baryte.

2.3112 gr. (du produit obtenu avec 0.2 gr. $Ba(OH)_2$ ajoutés à 15 gr. du pyruvate de baryte), séchés à l'air, perdirent sur de l'acide sulfurique 0.3606 gr. (on a pesé le produit avec des intervalles de 5—10 jours, parce que le corps est très hygroscopique à l'état sec; le poids est resté constant pendant 19 jours).

3.4794 gr. du même produit, séchés à l'air, perdirent dans le vide 0.6456 gr.

Calculé pour $(C_6H_6O_6Ba)_3 + 12\,H_2O$: $10\,H_2O$ 15.66; $12\,H_2O$ 18.79.
Trouvé: H_2O 15.59; 18.55.

0.3789 gr., séchés sur de l'acide sulfurique, donnèrent 0.2697 gr. $BaSO_4$ et 0.3199 gr. de l'hydrazone de l'acide pyruvique, tandis que la solution primitive avait un volume de 210 c. c., le filtratum de 270 c c.

1.3291 gr. de ce même produit perdirent dans le vide 0.0455 gr.

Trouvé: Ba 41.80; $C_3H_4O_3$ 49.—; H_2O 3.43.
Calculé pour $(C_6H_6O_6Ba)_3 + 2\,H_2O$: Ba 42 41; $C_3H_4O_3$ 54.5; $2\,H_2O$ 3.72.

Il résulte de ces déterminations, qu'il est vraisemblable que la formule moléculaire du parapyruvate (W) de baryte est $(C_6H_6O_6Ba)_3 + 12\,H_2O$.

Digitized by Google

VI.

Le sel basique du parapyruvate de baryte.

On obtient selon les recherches de divers savants un sel basique du parapyruvate de baryte par l'addition d'eau de baryte en excès à de l'acide pyruvique. Je me suis procuré ce corps selon la méthode indiquée par M. Mulder, en versant 500 gr. d'eau de baryte saturée sur 10 gr. de l'acide pyruvique (dist. à 50°—90° sous une pression de 20 m.m.). Après l'addition de 350 gr. d'eau de baryte un précipité commença déjà à se déposer. Le précipité fut filtré après un jour et lavé avec de l'alcool dilué (pour l'empêcher de se dissoudre), jusqu'à ce que le filtratum ne fût plus alcalin et ne donnât pas d'hydrazone. Ainsi on a obtenu ± 13 gr. Quand on se sert de l'eau pour laver le précipité, il n'en reste que 2 gr. (en grande partie colorés en jaune et gommeux). Le produit obtenu par lavage avec de l'alcool se compose d'un corps blanc amorphe et de quelques morceaux jaunes gommeux.

0.3617 gr. donnèrent 0.2296 gr. $BaSO_4$ et 0.2259 gr. de l'hydrazone de l'acide pyruvique, tandis que la solution primitive avait un volume de 100 c. c. et le filtratum de 125 c. c.

	Trouvé:	Ba 37.22; $C_3H_4O_3$ (corr.) 34.5.
Calculé pour $(C_6H_6O_6Ba)_2 + 12\,H_2O$:		Ba 35.77; $C_3H_4O_3$ 46.—.

La solution obtenue par échauffement de ce produit avec de l'eau est neutre. La quantité théorique, en calculant pour le parapyruvate (W) de baryte, est de 17 gr., on a obtenu ± 13 gr. D'après ces données l'hypothèse, que le produit est un sel basique de l'acide parapyruvique, doit être abandonnée. Il se peut qu'un composé basique se soit dissous, mais encore la quantité en sera très petite. Nous en tirons la conclusion, que ce composé basique est un mélange de parapyruvate (W) de baryte impur, de $BaCO_3$ et de $Ba(OH)_2$ employé en excès.

Digitized by Google

VII.

Quelques propriétés du parapyruvate (W) de baryte.

Le parapyruvate (W) de baryte ne donne pas à la température ordinaire avec de l'acide chlorhydrique et le chlorhydrate de phénylhydrazine l'hydrazone de l'acide pyruvique. La soude caustique le décompose déjà à la température ordinaire, car la solution donne après quelques heures l'hydrazone de l'acide pyruvique. L'ébullition avec une solution de soude caustique, d'eau de baryte ou d'acétate de sodium donne le même résultat, tandis qu'on n'a pas obtenu l'hydrazone de l'acide pyruvique par l'addition de chlorhydrate de phénylhydrazine à une solution obtenue par échauffement du parapyruvate (W) de baryte avec une solution de cyanure de potassium. Il paraît que ce dernier agent condensateur transforme le parapyruvate de baryte d'une tout autre manière.

L'acide acétique le transforme en un sel de baryte beaucoup moins soluble dans l'eau bouillante et, le produit primitif de M. Mulder (le sel basique du parapyruvate de baryte) contenant surtout du parapyruvate (W) de baryte, il est très vraisemblable que ce produit difficilement soluble dans l'eau est identique au parapyruvate (M) de baryte. Le produit obtenu avec de l'acide acétique ne donne pas après ébullition avec de l'eau l'hydrazone de l'acide pyruvique (voir aussi Ann. 305, p. 159).

Je communiquerai sous peu mes observations sur les transformations du parapyruvate (W) de baryte.

VIII.

Résumé.

Les produits, obtenus par l'addition de KCAz, KOH ou $Ba(OH)_2$ en petite quantité à une solution de pyruvate de

Digitized by Google

baryte, contiennent le parapyruvate (W) de baryte à l'état plus ou moins pur (p. 377 et 381). En employant $Ba(OH)_2$ comme condensateur, et en travaillant dans des circonstances spéciales, on a obtenu le parapyruvate (W) de baryte à l'état plus pur, peut-être totalement pur. Ce produit se dissout totalement par échauffement avec de l'eau bouillante, en se transformant en métapyruvate de baryte, bien soluble dans l'eau, qui donne avec du chlorhydrate de phénylhydrazine l'hydrazone de l'acide pyruvique (p. 376 et 381). Cette décomposition du parapyruvate (W) de baryte en métapyruvate est quantitative (IV).

Le métapyruvate de baryte se transforme par ébullition prolongée (p. 383).

Il est vraisemblable, vu la quantité de l'eau de cristallisation, que le produit perd sur de l'acide sulfurique, que la formule moléculaire du parapyruvate (W) de baryte est $(C_6H_6O_6Ba)_3 + 12\ H_2O$. Le produit basique, que l'on obtient par l'addition d'eau de baryte en excès à une solution de pyruvate de baryte, n'est pas un sel basique de l'acide parapyruvique (p. 385).

L'hydrazone de l'acide pyruvique se décompose en solution aqueuse (III).

Utrecht, Août 1901.

Laboratoire de
chimie organique de l'Université.

Digitized by Google

Sur la dépuration des gaz,

PAR M. L. E. O. DE VISSER.

Les gaz, obtenus par voie humide, contiennent des impuretés généralement assez difficiles à éliminer.

STAS [1]) n'a pu réussir à purifier l'acide carbonique, préparé avec l'acide chlorhydrique et le marbre, des traces d'acide chlorhydrique, qu'en le faisant passer par un tube de verre, chauffé au rouge en rempli d'un mélange d'oxyde de cuivre et de cuivre réduit par l'hydrogène.

Quoiqu'il eût fait passer d'abord l'acide carbonique:

1°. par une bouillie de bicarbonate de soude;

2°. sur du bicarbonate de soude sec contenu dans deux tubes en U;

il a vu se former une quantité trèsnotable de sous chlorure de cuivre, preuve évidenteque le courant de gaz entraînait des traces d'acide chlorhydrique.

Pour bien mettre en évidence les obstacles, que ce savant a dû surmonter lors de la préparation de l'hydrogène pur, laissons lui la parole: [2])

„J'ai rencontré des difficultés extrêmes à me procurer de

---

[1]) Oeuvres complètes. T. I. p. 347 et 348.

[2]) Oeuvres complètes. T. III. p. 225.

Digitized by Google

„l'hydrogène pur, c'est-à-dire brûlant dans l'air pur avec „une flamme obscure et ne donnant ni raie sodique ni „indice de spectre continu".

„Je commencerai par avouer que j'ai complètement échoué „dans toutes les tentatives que j'ai faites pour obtenir de „l'hydrogène brûlant avec une flamme obscure, lorque je le „consumais à mesure que je le produisais."

„Ainsi l'hydrogène provenant de l'électrolyse de l'eau „acidulée à l'aide de l'acide sulfurique, en présence du „zinc pur amalgamé pour retenir l'oxygène, ne réalise pas „cette condition. Il faut de toute nécessité lui faire traverser „l'eau pure en ébullition, condenser la vapeur d'eau „dans un réfrigérant métallique, le recueillir et le conserver „au moins vingt-quatre heures sur de l'eau pure. J'en dirai „autant de l'hydrogène préparé à l'aide du zinc et de l'acide „sulfurique dilué au dixième. Quel que soit le degré de „pureté du métal, de l'acide et de l'eau, l'hydrogène pro- „duit, allumé au bout d'un ajutage de platine privé de „poussière et qui a été chauffé à blanc, puis rapidement „refroidi, brûle dans l'air pur, avec une flamme teintée de „jaune rougeâtre, s'il n'a pas traversé de l'eau pure en „ébullition, et si ensuite il n'a pas séjourné sur l'eau pure".

On pourrait à ces exemples en ajouter encore un grand nombre d'autres.

Par ce qui suit j'espère avoir réussi à me rendre compte des causes qui mettent ces impuretés en état de se laisser entraîner si facilement par les gaz dégagés par voie humide.

Chaque bulle gazeuse, éclatant à la superficie du liquide, projette des particules de sa membrane avec d'autant plus de force [1]) et dans un état de division d'autant plus parfait, que la bulle est plus petite.

D'ailleurs, en effectuant le dégagement du gaz à l'aide

---

[1]) La pression exercée par la tension superficielle, p. ex. dans une bulle de 0.001 m.m. de diamètre, atteint dans un liquide aqueux une valeur d'environ 1.5 atm.

Digitized by Google

d'un acide volatil (l'acide chlorhydrique p. ex.), celui-ci, en émettant des vapeurs qui condensent la vapeur d'eau contenue dans le gaz dégagé, fait naître des fumées. Ces fumées (vraisemblablement des vapeurs vésiculaires), encore plus légères que les particules provenant des bulles qui crèvent, ne participent non plus au mouvement moléculaire des gaz.

En vertu de ce défaut les liquides laveurs n'en peuvent enlever que les particules qui se trouvent en contact immédiat avec eux.

C'est ainsi que chaque lavage laisse passer une partie assez notable de ces deux sortes d'impuretés, qui flottent dans le gaz dégagé.

Vu l'extrême facilité avec laquelle s'accomplit la réaction entre un corps vraiment gazeux et un absorbant convenablement choisi (p. ex. vapeur d'eau et acide sulfurique), on pouvait déjà prévoir, que les impuretés qui se soustraient si facilement à un lavage fréquent et soigneux ne seraient pas de nature gazeuse.

Cela établi, rien n'est plus évident que le moyen pour en débarrasser les gaz. On les retient par un filtre convenable, tout comme s'il s'agissait de débarrasser l'air des corpuscules qu'il tient en suspens.

On filtre donc le gaz dégagé à travers un tampon de ouate, que l'on comprime dans un tube de manière à ne pas trop mettre obstacle au passage du gaz.

Si la nature du gaz exclut l'emploi de la ouate, on peut la remplacer par des fibres déliées d'amiante et même par de la laine de verre très fine. Il va sans dire qu'à cette fin on peut aussi se servir avec succès d'étoffes d'un tissu qui ne soit pas trop serré et suffisamment velu, en forme de petits rouleaux d'un diamètre tel, qu'ils ne se laissent introduire qu'avec léger frottement dans le tube.

On peut joindre une purification chimique à cette dépuration proprement mécanique en pourvoyant le filtre de substances, aptes à se combiner avec les impuretés gazeuses.

Digitized by Google

La grande surface de contact garantit alors une purification bien plus expéditive et sûre que ne le font les liquides laveurs. Dans ce cas cependant il faut, qu'après le gaz passe à travers un tampon pur, afin de retenir les substances dont on a pourvu le filtre. Le filtre préparé et le tampon pur peuvent trouver place l'un après l'autre dans le même tube.

Remarquons cependant, qu'en désirant purifier un gaz que l'on dégage à l'aide d'un acide volatil, il faudra de nécessité recourir à ce dispositif combiné. En suivant ces indications j'ai pu réaliser en effet, d'une façon aussi définitive que simple, la préparation de l'acide carbonique, exempt de chlore, par l'action de l'acide chlorhydrique sur le marbre. J'ai opéré de la manière suivante:

Pour tube filtrant j'ai pris un tube cylindrique, ayant une longueur de 13 c. m. et un diamètre intérieur de 26 m. m., s'embouchant d'un côté dans un tube adducteur plus étroit, et muni de l'autre d'un bouchon tubulé, soigneusement rodé à l'éméri. Du côté par où entrera le courant gazeux j'ai mis une colonne de 8 c. m. de ouate, imbibée d'une solution saturée froide de carbonate de soude, comprimée ensuite entre des doubles de papier, desséchée à l'air et bien épluchée après. Je l'ai rempli ensuite de ouate pure en exerçant sur l'ensemble une légère pression.

Après l'avoir muni du bouchon tubulé on relie le tube filtrant d'un côté au tube de dégagement du flacon générateur, de l'autre à un tube, de dimensions un peu plus petites que celui-ci, rempli à pression assez ferme de laine de verre très fine, lavée dans le tube même à l'eau pure, dont on écarte le surplus à coup de fronde.

Ce tube-ci, rempli de laine de verre humectée, indiquera si le courant gazeux aura cédé ou non toutes ses impuretés chlorées au premier filtre. Le flacon générateur, à demi rempli de marbre blanc, est muni d'un bouchon à trois trous. L'un reçoit le tube de dégagement; l'autre un tube à entonnoir rempli d'acide chlorhydrique; le troisième un

Digitized by Google

tube qui fait communiquer l'espace supérieur du flacon générateur avec celui du tube à entonnoir.

En ouvrant petit à petit le robinet du tube à entonnoir, je réglai l'écoulement de l'acide chlorhydrique de manière à en introduire dans le flacon à dégagement juste 120 gouttes par minute.

Vingt de ces gouttes ayant précisément le volume d'un centimètre cube, et l'acide [1]) une concentration six fois normale, on en déduit par un calcul simple, que par minute environ 400 c. c. de gaz passent à travers les tubes.

Après avoir fait passer avec cette vitesse constante une quantité de 67 litres d'acide carbonique, correspondant à la consommation d'un litre de l'acide chlorhydrique, j'ai interrompu le courant.

J'ai lavé ensuite la laine de verre avec dix c. c. d'eau pure. L'eau de lavage, additionnée de quelques gouttes d'une solution de nitrate d'argent, n'a produit aucun trouble ni opalescence perceptible.

En répétant l'expérience à plusieurs reprises j'ai obtenu le même résultat. J'ai voulu m'assurer si le tube contenant la laine de verre humectée était bien apte à retenir les traces des impuretés chlorées en question. Dans ce but

---

[1]) L'acide contenait par litre 10 grammes de chlorure cuivrique cristallisé. J'ai pu retenir ainsi intégralement dans le flacon générateur les traces d'acide sulfhydrique, que la plupart des marbres, tout purs qu'ils paraissent être, dégagent au contact d'acides.

On pourrait facilement les retenir par la méthode indiquée ici, en faisant passer le gaz auparavant à travers un tube filtrant pourvu de carbonate de plomb, en ayant immergé la matière filtrante (qui était dans ce cas de la flanelle de coton en forme de rouleau) d'abord dans une solution de nitrate de plomb, puis dans une solution de carbonate de soude et en l'ayant lavé et desséché enfin. Je me suis convaincu qu'en opérant ainsi, après avoir fait traverser 67 litres d'acide carbonique, le filtre retient encore d'une façon très expéditive les traces d'acide sulfhydrique; la transformation du carbonate de plomb en sulfure, qui se trahit par un changement de couleur, a alors eu lieu sur une longueur de deux millimètres. Mais, j'ai préféré ne pas compliquer inutilement ces expériences.

Digitized by Google

j'ai ajouté au même appareil générateur une série de cinq flacons laveurs (selon M. Cloëz), dont les trois premiers reçurent une bouillie de bicarbonate de soude exempt de chlore, les deux suivants de l'eau pure.

Le même tube contenant la même laine de verre, lavée à l'eau pure, dont le surplus a été écarté à coup de fronde, termine l'appareil.

Après avoir fait passer le même volume d'acide carbonique avec la même vitesse, j'ai lavé la laine de verre avec dix c. c. d'eau pure.

Cette eau de lavage produit un trouble laiteux notable à l'addition de quelques gouttes d'une solution de nitrate d'argent, trouble qui persiste à l'addition de quelques gouttes d'acide nitrique (exempt de chlore), et qui se dissout dans l'ammoniaque. En répétant encore deux fois l'expérience j'ai obtenu un résultat identique.

Même en réduisant aux deux tiers la vitesse du courant gazeux, l'eau de lavage en question produisit encore une opalescence subite à l'addition de l'azotate d'argent; l'acide nitrique ne fit pas disparaître ce trouble non plus; l'ammoniaque le dissolva.

En comparant ces expériences les unes avec les autres, je ne doute pas qu'on ne préfère la méthode pour la dépuration des gaz que je viens de recommander à celle qu'on applique ordinairement. Elle joint la vitesse à l'efficacité et ne donne pas lieu à des discontinuités du courant gazeux, occasionnées toujours par les flacons laveurs. Sous peu, quand j'aurai à ma disposition un ajutage de platine pur, j'espère me convaincre que l'hydrogène, purifié par la méthode se fondant sur le principe indiqué, brûle dans l'air pur avec une flamme obscure.

Schiedam, le 25 Août 1901.

Laboratoire de la manufacture de bougies stéariques: „Apollo".

Digitized by Google

Sur l'identité des oxydes de mercure rouge et jaune,

PAR *M.M.* J. KOSTER ET S. J. STORK.

Quelques-unes des pharmacopées existantes (allemande, hollandaise, anglaise, française) contiennent comme médicaments les deux oxydes de mercure nommés. La pharmacopée allemande exige que l'oxyde jaune, agité avec une solution d'acide oxalique de 10 %, se transforme peu à peu en oxalate blanc, tandis que l'oxyde rouge ne doit pas changer; la pharmacopée hollandaise demande pour l'oxyde jaune un essai, dans lequel 0.3 gr. de l'oxyde sont chauffés au bain-marie avec 0.6 gr. d'acide oxalique et 3 gr. d'eau; il faut qu'il soit transformé alors en oxalate blanc. Pour l'oxyde rouge une épreuve analogue n'est pas prescrite; on peut constater pourtant aisément que cet oxyde dans les mêmes circonstances n'est pas transformé perceptiblement. Il paraît par conséquent que la différence entre les deux oxydes par rapport à l'acide oxalique est assez grande.

On sait que la question de l'identité ou de la non-identité des deux oxydes a occupé récemment M.M. OSTWALD et ERNST COHEN. Le premier a soutenu [1]) et appuyé par des

---

[1]) Z. f. ph. Ch. 17, 188; 18, 159.

Digitized by Google

expériences spéciales [1]) que les deux oxydes sont identiques, et que les différences qu'ils montrent sont dues exclusivement à la différence de la grandeur des particules; et il explique le résultat des expériences exactes de M. Cohen [2]) (d'où ressort qu'il existe une différence de force électromotrice entre les deux oxydes) par cette même différence de grandeur des particules. Car cette différence exige une solubilité plus notable et une force électromotrice un peu plus grande pour l'oxyde le plus finement pulvérisé; elle ne prouve pas nécessairement, comme l'admet M. Cohen, l'isomérie des deux oxydes.

M. Ostwald a appelé également l'attention sur le changement de couleur que subit l'oxyde rouge en le réduisant en poudre très fine; de rouge (ou plutôt rouge-orangé) il devient jaune.

En examinant les recettes citées par quelques pharmacopées et en faisant les expériences demandées, l'impression se fortifie que la différence entre les deux oxydes par rapport à l'acide oxalique est absolue ou du moins très notable. Cependant, vu les conclusions posées par M. Ostwald, il faudrait que l'oxyde rouge finement broyé présentât la même ou à peu près la même conduite par rapport à l'acide nommé que l'oxyde jaune. Dans le but d'éclaircir ce point nous avons fait, à la demande de M. Lobry de Bruyn, les expériences dont les détails vont suivre [3]).

Nous nous sommes préparé nous-mêmes les deux oxydes purs; l'oxyde jaune par précipitation, l'oxyde rouge par calcination prudente (temp. de 250° à 270°) du nitrate de mercure et lavage à l'eau. Cet oxyde, de couleur rouge-

---

[1]) Ibid. 34, 495.

[2]) Ibid. 34, 69.

[3]) La publication de M. Hulett (Z. f. ph. Ch. 37, 385) a paru après l'achèvement de nos expériences. Ce chimiste a prouvé par des déterminations de solubilité directes, que la solution saturée de l'oxyde rouge contient 50 m.gr. par L., celle du même oxyde finement broyé en contient 150 m.gr. p. L.

Digitized by Google

orangé, examiné sous le microscope, fut reconnu comme distinctement cristallin [1]).

Nos expériences ont porté sur l'oxyde jaune, l'oxyde rouge et l'oxyde rouge broyé dans un mortier d'agate pendant 1 ou 2 heures. 0.300 gr. ont été bouillis à réfrigérant ascendant avec une solution de 0.600 gr. d'acide oxalique pur [2]) et 3 c. c. d'eau pendant des temps déterminés. Le contenu des ballons fut séparé de l'oxalate de mercure par filtration, celui-ci lavé avec soin et la quantité d'acide oxalique non transformé dosé par titrage au moyen d'ammoniaque à $^1/_{10}$ n., avec du tournesol comme indicateur.

Nous avons réuni les résultats obtenus dans le tableau suivant.

Sorte de HgO	Ebull. pendant	Acid. oxal. non combiné.	Quant. de HgO disparu.
N°. 1. Oxyde jaune	$^1/_2$ h.	452 mgr.	84.7 %
„ 2. „ „	1 „	428 „	98.2 „
„ 3. „ „	2 „	426 „	99.3 „
„ 4. „ rouge	2 „	572 „	16.0 „
„ 5. O. r. (plus fin).	2 „	564 „	20.7 „
„ 6. O. r. broyé pendant 1 h.	$^1/_2$ „	481 „	68.0 „
„ 7. „ „ „ „ „	1 „	470 „	74.3 „
„ 8. „ „ „ „ „	2 „	451 „	85.0 „
„ 9. „ „ „ „ 2 „	2 „	439 „	92.0 „

De ces expériences on peut tirer les conclusions suivantes:

1°. La différence entre les deux oxydes de mercure par rapport à l'acide oxalique est de nature quantitative et non qualitative.

---

[1]) M.M. Cohen, Ostwald et Hulett ne font pas de remarques sur l'état cristallin ou non-cristallin de l'oxyde rouge avec lequel ils ont opéré. L'on sait déjà depuis longtemps que cet oxyde peut être obtenu à l'état cristallisé. Dammer, Handbuch II, 2, p. 842.

[2]) Cet acide est préférable à d'autres acides par le peu de solubilité de son sel de mercure.

Digitized by Google

2°. Cette différence disparaît d'autant plus que l'oxyde rouge est pulvérisé plus parfaitement, résultat qui vient confirmer l'opinion de M. Ostwald que les oxydes sont identiques et non isomères.

La question se pose, s'il ne serait pas plus simple de n'admettre dorénavant dans les pharmacopées qu'un seul des deux oxydes de mercure.

Amsterdam, Juin 1901.

Laborat. de chimie de l'Université.

Digitized by Google

BLANK

Digitized by Google

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur quelques dérivés aromatiques du soufre,

PAR *M.* J. J. BLANKSMA.

Dans un mémoire précédent [1]) j'ai communiqué les détails d'une étude sur l'action du bisulfure de sodium sur quelques corps nitrés et nitrohalogénés. Pendant cette étude j'ai eu l'occasion de préparer quelques autres corps dérivés du soufre, que je vais décrire maintenant.

Il s'agit:

a. de thiophénols et de sulfures;
b. d'éthers aliphatiques de quelques thiophénols;
c. de sulfures aromatiques mixtes;
d. de la formation de sulfures et de bisulfures au moyen d'un xanthogénate.

[1]) Ce Rec. 20, 121. Voir ma thèse de doctorat en chimie, Amsterdam. 1900.

Digitized by Google

a. Quelques thiophénols et sulfures.

1. Orthonitrothiophénol.

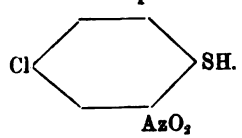
Il a été remarqué déjà [1]) qu'en faisant réagir le sulfure de sodium sur l'orthodinitrobenzène on obtient le sel de sodium de l'orthonitrothiophénol, mais qu'on ne peut cependant pas obtenir ainsi l'orthonitrothiophénol libre, ce corps étant oxydé par l'acide nitreux qui se forme au moment, où l'on ajoute un acide à la solution.

Pour obtenir l'orthonitrothiophénol libre on fait réagir en solution alcoolique une molécule de sulfure de sodium sur une molécule d'orthochloronitrobenzène. Le liquide brun foncé est versé dans de l'eau, filtré et acidulé; des flocons jaunes se déposent qui, recristallisés dans l'éther, fondent à 45°. Il se peut que le pt. de fus. soit un peu plus élevé, le corps étant facilement oxydé à l'air; c'est ainsi que, chauffé dans un petit tube, le corps fond à 45°; en chauffant d'avantage il se solidifie, à cause de l'oxydation, avec formation de bisulfure qui fond à 195°.

L'orthonitrothiophénol se dissout aisément dans de l'alcool et de l'éther; en solution alcoolique chaude il est très facilement transformé par l'oxygène de l'air en o. o. dinitrodiphényldisulfure. Dans l'alcali caustique il se dissout en donnant une solution brun foncé, d'où il est précipité par addition d'un acide.

---

2. Parachloronitrothiophénol:



Une solution alcoolique de 3 gr. de p. dichloronitrobenzène est bouillie pendant cinq minutes au bain-marie avec

[1]) C. A. Lobry de Bruyn et J. J. Blanksma. Ce Rec. 20, 116.

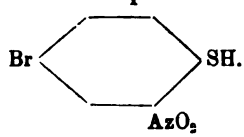
Digitized by Google

3.8 gr. de sulfure de sodium (1 mol. sur 1 mol.). La solution est versée dans de l'eau, filtrée et acidulée. Les flocons qui se déposent sont recristallisés dans l'éther; on obtient des cristaux jaunes, pt. de f. 122°. Ce corps en solution alcoolique est aisément transformé par de l'iode ou par l'oxygène de l'air en bisulfure, pt. de f. 212°. C'est à cause de cette oxydation si facile que M.M. Beilstein et Kurbatow, qui ont fait réagir une solution alcoolique de AzH_4SH avec du p. dichloronitrobenzène, ont obtenu le bisulfure qu'ils ont envisagé comme du thiophénol [1]).

Le thiophénol est bien soluble dans l'alcool et l'éther, le bisulfure y est peu soluble.

---

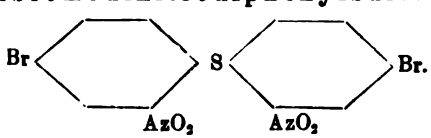
3. Parabromonitrothiophénol:



Ce corps est obtenu de la même manière que le dérivé chloré précédent, en faisant réagir le Na_2S sur le p. dibromonitrobenzène. Il forme des cristaux jaunes, pt. de f. 110°, et est transformé en bisulfure [2]) par oxydation à l'air ou par de l'iode.

---

4. p. p. Dibromodinitrodiphénylsulfure:



Si l'on fait bouillir une solution alcoolique de 2 mol. du p. dibromonitrobenzène avec une molécule de Na_2S, l'on

---

[1]) Ann. 197, 79. Ce Rec. 20, 131.

[2]) Ce Rec. 20, 132.

Digitized by Google

obtient au refroidissement des cristaux jaunes, pt. de f. 165°.

Analyse:

0.2052 gr. ont donné 0.1163 gr. de $BaSO_4$ et 0.1810 gr. d'AgBr.
Trouvé: Br 37.57, S 7.76.
Calculé pour $C_{12}H_6O_4Az_2Br_2S$: „ 36.87, „ 7.37.

Le même corps est obtenu par l'action du brome sur l'o. o. dinitrodiphénylsulfure; l'halogène se dirige par conséquent par rapport au soufre vers la place para.

Les cristaux obtenus, pt. de f. 165°, ont donné à l'analyse le résultat suivant:

0.2180 gr. ont donné 12 c. c. d'Az (748 m. m. à 18°).
0.1565 „ „ „ 0.1524 gr. d'AgBr.
Trouvé: Az 6.35; Br 36.88.
Calculé: „ 6.45; „ 36.87.

Les deux corps sont transformés en sulfoxyde par l'acide nitrique de 1.52; le dibromodinitro-(4. 4'. 2. 2'.)diphénylsulfoxyde ainsi obtenu constitue des cristaux jaune clair pt. de f. 238°.

Analyse:

0.1539 gr. ont donné 0.0803 gr. de $BaSO_4$.
Trouvé: S 7.20.
Calculé p. $C_{12}H_6O_5Az_2Br_2S$: „ 7.11.

J'ai remarqué déjà que les thiophénols sont oxydés par l'oxygène de l'air; il est intéressant qu'une solution d'indigo soit décolorée simultanément; ceci a été constaté pour une suspension d'ortho- et pour celle de paranitrothiophénol.

Nous avons donc affaire ici à un cas remarquable de formation d'oxygène dit actif.

Cette réaction doit avoir lieu suivant l'équation

$$2\ XSH + O_2 = XSSX + H_2O_2$$

ou, en admettant les vues de M.M. Engler et Wild [1]),

[1]) Ber. 30, 1669.

Digitized by Google

$$2\,XSH + 2\,O_2 = X - \underset{\underset{O}{\|}}{S} - \underset{\underset{O}{\|}}{S} - X\,^{1)} + H_2O_2,$$

ces dioxydes (hypothétiques) perdant facilement de l'oxygène.

On sait que les mercaptans et les thiophénols réagissent avec les aldéhydes et les cétones [2]). Ainsi le p. nitrothiophénol réagit avec du benzaldéhyde sous l'influence de l'acide chlorhydrique en donnant le paranitrophénylmercaptal du benzaldéhyde:

$$C_6H_5 . COH + 2\,p.\,HS . C_6H_4 . AzO_2 = C_6H_4 . \underset{H}{C} < \begin{matrix} SC_6H_4AzO_2 \\ SC_6H_4AzO_2 \end{matrix} + H_2O.$$

Recristallisé dans de l'alcool on obtient des cristaux jaune-clair, pt. de f. 152°.

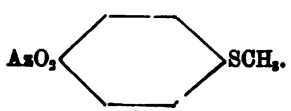
Analyse:

0.1736 gr. ont donné 0.2074 gr. de $BaSO_4$.
0.1265 „ „ „ 0.1536 „ „ „
Trouvé: S 16.35 et 16.62
Calculé p. $C_{19}H_{14}O_4Az_2S_2$: 16.08.

---

b. Ethers de quelques thiophénols.

1. Ether méthylique du paranitrothiophénol:



Pour obtenir le paranitrothioanisol on fait bouillir une solution alcoolique du p. nitrothiophénolate avec une molécule de CH_3I. La solution rouge est bientôt décolorée; diluée par de l'eau des cristaux jaunes pt. de f. 67° se séparent

---

[1]) On connaît des corps analogues; ces disulfoxydes perdent facilement leur oxygène (Otto, Ber. 15, 123; 19, 1241, 3131).

[2]) Baumann, Ber. 18, 883.

Digitized by Google

Ceux-ci sont bien solubles dans l'alcool et l'éther; recristallisés dans de l'alcool de 50 % on obtient des cristaux jaunes d'une odeur agréable.

Analyse:

0.1145 gr. ont donné 0.2015 gr. de $BaSO_4$.
Trouvé: S 19.14.
Calculé p. $C_7H_7O_2AzS$: „ 18.82.

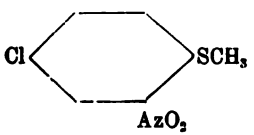
De la même manière on obtient le p. nitrothiophénétol en remplaçant le CH_3I par C_2H_5I. Ce corps, qui a les mêmes propriétés que le dérivé méthylique, fond à 40°; donc plus bas que ce dernier.

Analyse:

0.0974 gr. ont donné 0.1250 gr. de $BaSO_4$.
0.1816 „ „ „ 11.8 c. c. d'Az (760 m.m. à 13°)
Trouvé: Az 7.7; S 17.40.
Calculé p. $C_9H_8O_2AzS$: „ 7.65; „ 17.40.

---

2. Le chloronitrothioanisol



est obtenu d'une manière tout à fait analogue; en faisant réagir le chloronitrothiophénol avec du CH_3I on obtient des cristaux jaunes, pt. de f. 128°, bien solubles dans l'alcool et l'éther.

Analyse [1]):

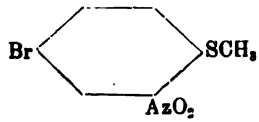
0.0331 gr. ont donné 0.0366 gr. de $BaSO_4$.
Trouvé: S 15.20.
Calculé p. $C_7H_6O_2AzClS$: „ 15.23.

---

[1]) Faute de matière le dosage du soufre a dû être exécuté avec cette petite quantité; le résultat est pourtant exact.

Digitized by Google

3. Le bromonitrothioanisol



est un corps tout à fait analogue au précédent; il fond à 126°.

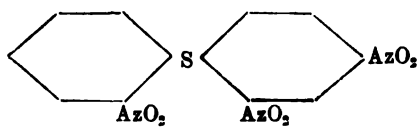
Analyse:

0.0616 gr. ont donné 0.0592 gr. de $BaSO_4$.
Trouvé: S 12.9.
Calculé p. $C_7H_6O_2AzBrS$: „ 12.86.

---

c. Sulfures aromatiques mixtes.

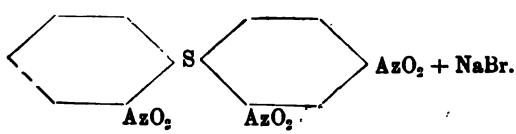
1.



Après avoir constaté, que le CH_3I et C_2H_5I réagissent avec les phénolates, il était probable que des corps aromatiques, contenant un atome d'halogène mobile, réagissent aussi avec ces phénolates.

Pour le prouver 2.5 gr. d'orthodinitrobenzène ont été dissous dans de l'alcool et bouillis avec 3 gr. de Na_2S pendant 10 minutes (1 mol. sur 1 mol.). Ensuite une solution de 3.1 gr. (1 mol.) de bromodinitrobenzène (1. 2. 4.) y fut ajoutée. La solution foncée fut décolorée bientôt et au refroidissement des cristaux jaunes se séparèrent, pt. de f. 131°.

o. $C_6H_4(AzO_2)_2 + Na_2S = C_6H_4AzO_2SNa + NaAzO_2$
$C_6H_4AzO_2SNa + BrC_6H_3(AzO_2)_2 =$



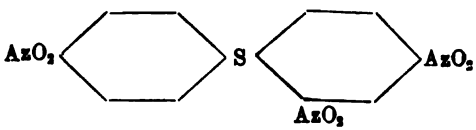
Digitized by Google

Analyse:

0.1211 gr. ont donné 14.3 c. c. d'Az (748 m. m. à 17°).
0.1656 „ „ „ 0.1222 gr. de $BaSO_4$.
Trouvé: S 10.05; Az 13.15.
Calculé p. $C_{12}H_7O_6Az_3S$: „ 10.03; „ 13.15.

Par cette réaction il a été prouvé également qu'en faisant bouillir de l'orthodinitrobenzène avec du Na_2S le sel de sodium de l'orthonitrothiophénol s'était formé [1]).

2.

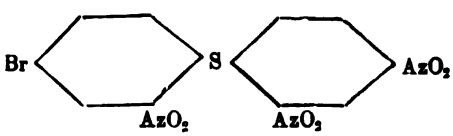


Deux gr. de p. chloronitrobenzène furent bouillis pendant cinq minutes avec 3 gr. de sulfure de sodium. A la solution brun foncé on ajoute 2.5 gr. de chlorodinitrobenzène 1. 2. 4. Il se dépose bientôt des cristaux jaunes, pt. de fus. 155°.

Analyse:

0.1024 gr. ont donné 11.9 c. c. d'Az (756 m. m. à 14°).
Trouvé: Az 13.53.
Calc. p. trinitro (4.2'.4') diphénylsulfure $C_{12}H_7O_3Az_3S$: „ 13.15.

3.



En traitant le parabromonitrothiophénol avec du chlorodinitrobenzène 1. 2. 4 on obtient le bromotrinitro (4.2.2'.4'.)-diphénylsulfure, pt. de f. 142°.

---

[1]) Ce Rec. 20, 116.

Digitized by Google

Analyse:

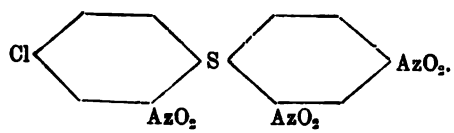
0.1940 gr. ont donné 0.0899 gr. d'AgBr et 0.1178 gr. de $BaSO_4$.
Trouvé: Br 19.74; S 8.29.
Calculé p. $C_{12}H_6H_6Az_3BrS$: Br 20.0 ; S 8.0.

Traité par de l'acide nitrique de 1.52 ce corps est transformé en sulfoxyde, pt. de f. 220°.

Analyse:

0.1508 gr. ont donné 0.0880 gr. de $BaSO_4$.
0.1410 „ „ „ 0.0828 „ „ „
Trouvé: S 8.06 et 8.04.
Calculé p. $C_{12}H_6O_7Az_3BrS$: „ 7.7.

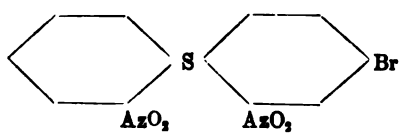
4.



Le chlorotrinitro (4. 2. 2'. 4') diphénylsulfure obtenu d'une manière tout à fait analogue est formé de cristaux jaunes, pt. de f. 141°.

On voit donc que le chlorodinitrobenzène 1. 2. 4. peut être employé pour la préparation de plusieurs sulfures mixtes, qu'on obtient tous sous forme de beaux cristaux jaunes.

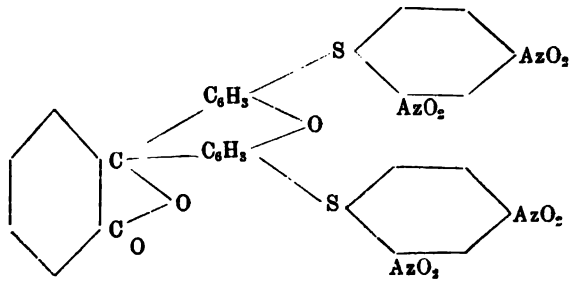
5.



Enfin j'ai préparé encore le bromodinitro (4.2'.4') diphénylsulfure, en traitant l'orthodinitrobenzène avec du Na_2S et du p. dibromonitrobenzène. Ce corps est séparé sous forme de cristaux jaunes, pt. de f. 131°.

Digitized by Google

6.



L'éther dinitrophénylique de la thiofluorescéine a été obtenu en ajoutant à une solution de thiofluorescéine dans une lessive alcoolique (1 mol.) une solution alcoolique de chlorodinitrobenzène (1. 2. 4), jusqu'à ce que la couleur bleue ait disparu; des cristaux jaunes pt. de f. 168° se déposent directement.

Analyse:

0.1058 gr. ont donné 0.0754 gr. de $BaSO_4$.
Trouvé: S 9.78.
Calculé pour $C_{32}H_{16}O_{11}Az_4S_2$: „ 9.65.

---

d. Formation de sulfures et de bisulfures au moyen du xanthogénate de potassium.

L'on sait qu'en dissolvant une molécule de CS_2 dans l'éthylate de potassium le xanthogénate de potassium $KSCSOC_2H_5$ prend naissance. Or, l'éthylate de potassium servant dans plusieurs cas à la substitution directe d'un groupe nitro ou halogène par OC_2H_5, il était possible qu'en opérant avec le xanthogénate ces mêmes groupes fussent substitués par $SCSOC_2H_5$.

En consultant la littérature j'ai trouvé que M. Willgerodt a fait réagir une lessive de potasse alcoolique sur du chlorodinitrobenzène (1. 2. 4), dissous dans du CS_2, et qu'il a obtenu ainsi le tétranitrodiphénylsulfure [1]). Il paraît que

[1]) Ber. 12, 768.

Digitized by Google

cette réaction n'ait pas été éclaircie tout à fait. J'ai donc répété cette expérience, tout en la variant un peu. 3.5 gr. de KOH furent dissous dans 200 c. c. d'alcool, et à cette solution 4.5 gr. de CS_2 (1 mol. de CS_2 sur 1 mol. de KOC_2H_5) furent ajoutés. Le xanthogénate de potassium se sépare bientôt. Il fut dissous et une solution alcoolique de 12 gr. de chlorodinitrobenzène fut additionée. Le liquide est coloré en rouge et bientôt des cristaux jaunes se déposent, pt. de f. 193°; c'est le tétranitrodiphénylsulfure. Pendant la réaction un gaz s'était dégagé. Ce gaz fut recueilli et examiné; il ne se dissout pas dans l'eau ou dans l'alcali caustique, ce n'est donc pas du CO_2 ou du H_2S. Les produits de combustion sont du CO_2 et du SO_2; il s'agit par conséquent de COS. Nous pouvons donc exprimer ces réactions par les équations suivantes:

$$(AzO_2)_2C_6H_3Cl + KSCSOC_2H_5 = (AzO_2)_2C_6H_3SCSOC_2H_5 + KCl.$$

Les éthers xanthogéniques n'étant pas stables [1]), ce corps est dédoublé par l'eau:

$$(AzO_2)_2C_6H_3SCSOC_2H_5 + H_2O = (AzO_2)_2C_6H_3SH + COS + C_2H_5OH.$$

Le sel de potassium du thiophénol réagit avec le chlorodinitrobenzène encore intact et engendre la formation de tétranitrodiphénylsulfure. Un peu de bisulfure est formé par l'oxydation du thiophénol à l'air. En employant le chlorure de picryle la réaction est plus violente, la formation de COS et de sulfure de picryle a été constatée. L'orthodinitrobenzène réagit également avec le xanthogénate de potassium, l'o. o. dinitrodiphénylmono- et bisulfure étant formés. De tout ce

---

[1]) Cf. Leuckart. Journ. f. pr. Chem. (2) 41, 179. — Ed. Bourgois. Ce Rec. 18, 445.

Digitized by Google

qui précède nous pouvons tirer la conclusion que le chlore et le groupe nitro sont substitués par $SCSOC_2H_5$, et que les éthers xanthogéniques formés sont saponifiés directement en donnant les sulfures ou bisulfures aromatiques et du COS.

Amsterdam, Août 1901.

Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Digitized by Google

411

Sur le dinitrocyanophénol 2. 4. 6. 1. et quelques-uns de ses dérivés,

PAR *M.* J. J. BLANKSMA.

On sait que M. LOBRY DE-BRUYN [1]) a obtenu l'oxyméthyl- et l'oxyéthylnitrobenzonitrile 1. 3. 2 en faisant réagir le cyanure de potassium sur le m. dinitrobenzène en solution méthyl- et éthylalcoolique.

Récemment M. RINGER [2]) a préparé l'ortho-oxyméthyl- et -oxyéthylbenzonitrile, en substituant dans l'orthonitrobenzo nitrile le groupe nitro par le groupe oxyméthyle ou oxyéthyle au moyen de $NaOCH_3$ ou de $NaOC_2H_5$.

Il était plus que probable d'avance qu'on obtiendrait, par nitration de ces derniers corps, des composés isomères à ceux obtenus par M. LOBRY DE BRUYN [3]). L'expérience a démontré qu'il en est bien ainsi.

L'oxyéthylbenzonitrile, préparé auparavant par M. RINGER et dont j'avais encore 3 gr. à ma disposition, fut versé

---

[1]) Ce Rec. 2, 205.

[2]) l. c. 18, 330.

[3]) Les corps dinitrés déjà obtenus n'ont pas encore été décrits.

Digitized by Google

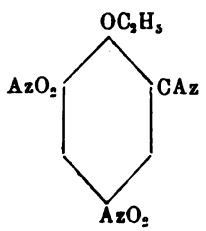
goutte à goutte dans 30 c. c. d'acide nitrique de 1.52. Pendant l'opération le liquide fut constamment agité et refroidi par un courant d'eau froide. Tout étant ajouté, la solution fut chauffée pendant cinq minutes au bain-marie et puis versée dans de l'eau. Des flocons blancs se séparèrent; ils furent essorés et recristallisés dans de l'acide nitrique dilué. On obtint ainsi de belles paillettes incolores soyeuses, fondant à 72°.

Analyse:

0.1514 gr. ont donné 23 c. c. d'Az (772 m. m. à 22°).
0.1486 „ „ „ 22.4 „ „ „ „ „
Trouvé: Az 17.5, 17.5.
Calculé pour $C_9H_7O_5Az_3$: „ 17.7.

L'analyse fait voir, que deux groupes nitro sont entrés dans le noyau benzénique; le corps obtenu est donc l'oxyéthyldinitrobenzonitrile. Recristallisés dans l'acide nitrique les cristaux sont presque incolores, ils deviennent aussitôt jaunes par humectation avec de l'alcool ou de l'eau; exposés à la lumière la couleur change également bientôt en jaune.

En considérant que nous sommes partis de l'ortho-oxyéthylbenzonitrile, il est probable que la formule du corps obtenu soit:



le groupe cyanogène dirigeant les groupes nitro dans la position méta, tandis que le groupe OC_2H_5 dirige les groupes nitro en position ortho ou para [1]).

En examinant cette formule, on voit que nous pouvons envisager ce corps comme un dérivé de l'acide picrique,

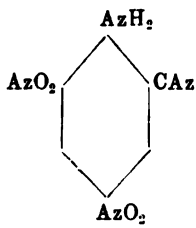
---

[1]) Kaufler et Wenzel, Ber. 34, 2238 (1901).

Digitized by Google

dans lequel un des groupes nitro a été remplacé par le groupe cyanogène. Le groupe CAz ayant un caractère négatif comme le groupe AzO_2, il fallait trouver ici une grande analogie avec les dérivés de l'acide picrique. L'expérience a confirmé cette supposition.

Dinitroamidobenzonitrile 3. 5. 6. 1.



Salkowski [1]) a démontré que les éthers méthylique et éthylique de l'acide picrique sont transformés en trinitraniline (picramide) par l'action de l'ammoniaque alcoolique. L'éther éthylique du dinitrocyanophénol se comporte de la même manière; le groupe OC_2H_5 est remplacé par AzH_2. Si l'on ajoute à la solution alcoolique de ce corps de l'ammoniaque alcoolique, il se sépare presque directement des cristaux jaunes, fondant à 219°, la dinitrocyananiline (dinitroamidobenzonitrile).

Analyse:

0.1084 gr. ont donné 26.4 c. c. d'Az (770 m. m. à 27°).
Trouvé: Az 26.4.
Calculé p. $C_7H_4O_4Az_4$: „ 26.9.

En faisant bouillir la dinitrocyananiline avec de l'alcali caustique, le groupe AzH_2 est remplacé par OH, le dinitrocyanophénol se forme et il se dégage de l'ammoniaque, réaction analogue à celle de la picramide.

---

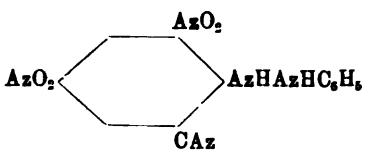
[1]) Ann. der Chem. 174, 257 (1874).

Digitized by Google

L'on sait que l'aniline réagit facilement avec du benzaldéhyde et du sulfure de carbone. HANTSCH [1]) cependant a constaté que la trinitraniline ne réagit pas avec le benzaldéhyde. La dinitrocyananiline se comporte de la même manière.

Aussi en faisant bouillir une solution alcoolique de la trinitraniline ou de la dinitrocyananiline pendant 6 heures avec un excès de CS_2, aucune réaction n'a lieu. En évaporant la solution on retrouve le corps inaltéré. Il n'est pas improbable que plusieurs dérivés de l'aniline, qui ont deux groupes négatifs en position ortho par rapport au groupe AzH_2, ne réagissent pas non plus avec du benzaldéhyde et du sulfure de carbone.

Dinitrocyanohydrazobenzène 2. 4. 6. 1. [2])



Si l'on ajoute à une solution alcoolique de l'éther éthylique du dinitrocyanophénol une solution alcoolique de phénylhydrazine, des cristaux rouge foncé se forment bientôt. Recristallisés dans l'alcool et chauffés ils se carbonisent à 270°—280°, sans fondre.

Analyse:

0.1112 gr. ont donné 22 c. c. d'Az (770 m. m. à 21°).
Trouvé: Az 22.8.
Calculé p. $C_{13}H_9O_4Az_5$: „ 23.4.

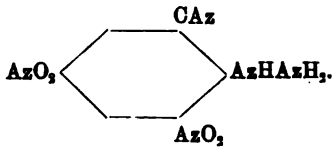
---

[1]) Ber. 23, 2776.

[2]) Les combinaisons analogues de l'acide picrique sont obtenues en faisant réagir le chlorure de picryle avec l'hydrazine et la phénylhydrazine. (PURGOTTI. Ber. 27, R. 588, 397. E. FISCHER. Ann. 190, 132 253, 2). J'ai pu constater que l'éther éthylique de l'acide picrique réagit aussi facilement avec l'hydrazine et la phénylhydrazine.

Digitized by Google

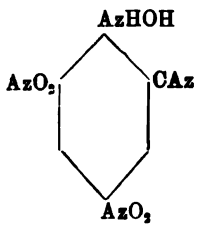
De la même manière on obtient avec l'hydrazine un corps sous forme de cristaux rouge-foncé, se décomposant à 280°; c'est la dinitrocyanophénylhydrazine



Analyse:

0.0942 gr. ont donné 24.8 c. c. d'Az (770 m. m. à 19°).
Trouvé: Az 30.6.
Calculé p. $C_7H_5O_4Az_5$: „ 31.4.

Dinitrocyanophénylhydroxylamine 2. 4. 6. 1. [1]).



On prépare une solution alcoolique de l'oxyéthyldinitrocyanobenzène, à laquelle on ajoute une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine (1 mol.) et puis une quantité de lessive de soude titrée renfermant une molécule de NaOH.

Il se sépare bientôt des cristaux jaunes, fondant à 200°; c'est la dinitrocyanophénylhydroxylamine. Ce corps est obtenu aussi en faisant bouillir le chlorodinitrocyanobenzène (voir plus tard p. 418) pendant 5 heures à réfrigérant à reflux avec une molécule de chlorhydrate d'hydroxylamine.

---

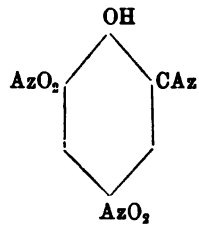
[1]) Pour le dérivé analogue de l'acide picrique, voir Nietzki, Ber. 34, 57.

Digitized by Google

Analyse:

0.1214 gr. ont donné 26.4 c.c. d'Az (760 m.m. à 21°).
Trouvé: Az 25.4
Calculé p. $C_7H_4O_5Az_4$: „ 25.—

Dinitrocyanophénol 2. 4. 6. 1.



En faisant bouillir l'oxyéthyldinitrocyanobenzène avec une lessive de soude le groupe OC_2H_5 est remplacé par ONa et le sel de sodium du dinitrocyanophénol se forme. Il est cependant difficile d'obtenir le phénol tout pur en opérant de cette manière. Pourtant on peut facilement se procurer ce corps tout pur suivant la méthode de Victor Meyer et Bone [1]; sa constitution a été fixée par V. Meyer par la transformation en acide salicylique binitré.

C'est ce dinitrocyanophénol, préparé d'après V. Meyer, qui a servi pour les expériences suivantes. Il démontre une grande analogie avec l'acide picrique. Les cristaux sont presque incolores; recristallisés dans l'acide nitrique ils ont une couleur jaune clair; introduits dans de l'eau ou dans de l'alcool ils deviennent aussitôt jaunes.

Il se dissout facilement dans l'alcool et l'acide nitrique, il est également soluble dans l'eau. Une lessive de potasse engendre dans une solution alcoolique du phénol un précipité jaune; ce sel de potassium détone par le chauffage. La peau, la laine et la soie sont teintes en jaune par une solution aqueuse, le coton ne se teint pas. Il a un goût

---

[1]) Ber. 26, 1255.

Digitized by Google

amer. La solution aqueuse est colorée en rouge par une solution aqueuse de cyanure de potassium. Il forme des combinaisons moléculaires avec les hydrocarbures, p. e. le benzène, la naphtaline, l'anthracène etc. En dissolvant le phénol dans du benzène on obtient après évaporation de beaux cristaux jaunes, transparents, contenant du benzène. Exposés à l'air ces cristaux perdent le benzène et deviennent aussitôt mats. Le point de fusion de la combinaison varie et dépend de la vitesse du chauffage. En chauffant lentement le pt. de f. est de 175°, c.-à-d. tout le benzène étant évaporé avant la fusion.

Des quantités moléculaires du phénol et de naphthaline, mélangées en solution alcoolique, déposent au refroidissement de longues aiguilles jaunes, pt. de f. 125°—130°.

Analyse:

0.2460 gr. ont perdu par chauffage à 95° 0.096 gr. de naphtaline.
Trouvé naphtaline: 39 %.
Calculé (1 mol. de phénol sur 1 mol. de naphtaline): 38 %.

Mélangé avec de l'anthracène en solution benzénique (1 mol. sur 1 mol.) on obtient après évaporation des aiguilles rouge rubis, pt. de f. 164°—165° [1]).

En solution alcoolique la combinaison n'est pas formée, car l'alcool la dédouble en ses composants, tout comme pour l'acide picrique [2]).

Avec les alcaloïdes [3]), p. e. la brucine, cinchonine, chinidine, chinine et strychnine, des précipités jaunes se forment en solution aqueuse. Surtout les cristaux du sel de strychnine sont très beaux; ils montrent sous le microscope le même aspect que ceux de l'acide picrique; il est probable que le dinitrocyanophénol peut être tout aussi bien employé pour les réactions microchimiques que l'acide picrique.

---

[1]) Berthelot, Bull. 7, 34 (1867) a décrit cette combinaison de l'acide picrique.

[2]) R. Behrend. Z. f. phys. Ch. 15, 183.

[3]) Voir pour l'acide picrique: Guareschi, Einführung in das Studium der Alkaloïde, p. 37.

Digitized by Google

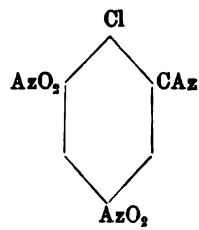
Sel strychnique. Analyse:

0.2014 gr. ont donné 22.6 c. c. d'Az (768 m. m. à 22°).
Trouvé: Az 12.85.
Calculé p. $C_{28}H_{25}Az_5O_7$: „ 12.9.

Sel de cinchonine. Analyse:

0.2340 gr. ont donné 29.8 c. c. d'Az (748 m. m. à 21°).
Trouvé: Az 14.2
Calculé p. $C_{26}H_{25}Az_5O_6$: „ 13.9.

Chlorodinitrocyanobenzène.



Traité avec du pentachlorure de phosphore le groupe OH dans le dinitrocyanophénol est remplacé facilement par Cl. Une molécule du phénol fut mélangée avec un peu plus d'une molécule de PCl_5. A la température ordinaire aucune réaction n'a lieu.

En chauffant prudemment la masse se fond en dégageant des nuages d'acide chlorhydrique. Tout étant liquide, on laisse bouillir un moment et puis refroidir. La masse se solidifie bientôt, des produits goudronneux n'étant pas ou presque pas formés. A la masse refroidie on ajoute de l'eau pour la débarrasser du PCl_5 et du $POCl_3$; le résidu est recristallisé dans de l'alcool, dans lequel le corps est bien soluble. Au refroidissement des cristaux jaune clair se séparent, fondant à 139°.

Analyse:

0.1485 gr. ont donné 0.0888 gr. d'AgCl.
Trouvé: Cl 14.8.
Calculé p. $C_7H_2O_4Az_3Cl$: „ 15.5.

Digitized by Google

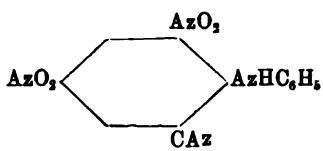
Dans ce corps l'atome de chlore est très mobile, comme dans le chlorure de picryle et apte à plusieurs substitutions.

Ainsi p. e. on obtient par l'action de l'éthylate de sodium l'éther éthylique, pt. de f. 72°, qui est transformé par de l'ammoniaque alcoolique en dinitrocyananiline, pt. de f. 219°, ce dernier corps étant obtenu aussi directement par l'action de l'ammoniaque alcoolique sur le chlorodinitrocyanobenzène.

Comme cet éther éthylique et cette dinitrocyananiline sont identiques au substances décrites plus haut (p. 412), il est démontré, que dans le corps obtenu par nitration de l'ortho-oxyéthylbenzonitrile les groupes nitro occupent la même place que dans les dérivés du dinitrocyanophénol symétrique.

Il est par conséquent bien clair qu'avec l'hydroxylamine, l'hydrazine et la phénylhydrazine les corps décrits déjà plus haut (p. 415) sont également obtenus en partant du chlorodinitrocyanobenzène.

Dinitrocyanodiphénylamine.



En ajoutant à une solution alcoolique de chlorodinitrobenzonitrile une solution d'aniline (1 mol. sur 2 mol.), il se dépose bientôt de longues aiguilles jaunes, pt. de f. 183°.

$$C_6H_2(AzO_2)_2CAz.Cl + 2\,C_6H_5AzH_2 = C_6H_2(AzO_2)_2CAzAzHC_6H_5 + C_6H_5AzH_2HCl.$$

Analyse:

0.1280 gr. ont donné 22.6 c. c. d'Az (766 m. m. à 30°).

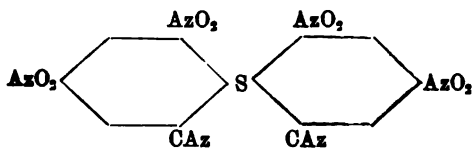
Trouvé: Az 19.2

Calculé p. $C_{13}H_9O_4Az_4$: „ 18.4.

Digitized by Google

L'éther éthylique ne réagit pas avec l'aniline, une substitution directe n'ayant pas lieu; il semble qu'une combinaison moléculaire se soit formée. Ce corps n'a pourtant pas été étudié de plus près.

Tétranitrodicyanodiphénylsulfure.



En mélangeant des solutions alcooliques de chlorodinitrobenzonitrile et de sulfure de sodium (2 mol. sur 1 mol.) un précipité jaune prend naissance. Recristallisé dans l'acide acétique des cristaux jaunes sont obtenus, fondant à 238°. Ce corps se dissout facilement dans l'acide nitrique de 1.52 sans être attaqué [1]), même en chauffant au bain-marie. Le pt. de f. est resté à 238°, et l'analyse donne le résultat calculé:

0.1503 gr. ont donné 0.086 gr. de $BaSO_4$,
Trouvé: S 7.81.
Calculé pour $C_{14}H_4O_8Az_6S$: „ 7.69.

En comparant le dinitrocyanophénol avec l'acide picrique on voit clairement leur grande analogie. Je veux rappeler ici quelques propriétés de l'acide picrique, qu'on retrouve pour le dinitrocyanophénol. Matière colorante, goût amer, réaction avec KCAz, avec les alcaloïdes (sel de strychnine en de très beaux cristaux), combinaisons moléculaires avec les hydrocarbures: benzène, naphtaline, anthracène (rouge

---

[1]) Voir le mémoire suivant.

Digitized by Google

rubis), réaction avec PCl_5; le chlorure réagit avec $NaOC_2H_5$, AzH_3, H_2AzAzH_2, $C_6H_5AzHAzH_2$, Na_2S etc.; l'éther éthylique réagit avec AzH_3 etc. Toute cette série de propriétés et de réactions nous donne une nouvelle preuve du caractère négatif du groupe CAz présent dans le noyau benzénique.

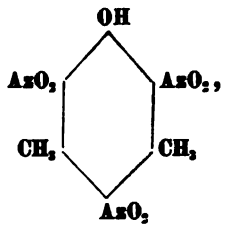
Amsterdam, Août 1901.

Laboratoire
de chimie organique de l'Université.

Digitized by Google

422

Sur le trinitroxylénol symétrique



PAR M. J. J. BLANKSMA.

Plus haut j'ai remarqué déjà que le dinitrocyanophénol réagit aussi facilement avec le cyanure de potassium que l'acide picrique.

Or M. LOBRY DE BRUYN [1]) a constaté qu'un atome d'hydrogène qui se trouve dans le noyau benzénique entre deux groupes nitro est apte à une substitution par le groupe CAz. M. VAN HETEREN [2]) a démontré la même propriété pour le chlorodinitrobenzène 1. 2. 4, tandis que par les recherches de M.M. NIETZKI et PETRI [3]) et de M. BORSCHE [4]) il a été prouvé que dans l'acide picrique et le dinitrophénol (2. 4. 1) les deux atomes d'hydrogène qui sont placés entre les

---

[1]) Ce Rec. 2, 205.
[2]) l. c. 20, 107.
[3]) Ber. 33, 1788.
[4]) l. c. 33, 2718.

Digitized by Google

groupes nitro, sont remplacés par CAz par l'action du KCAz. Il était donc probable qu'un dérivé de l'acide picrique, dans lequel les atomes d'hydrogène étaient remplacés par d'autres groupes ne réagissent pas avec le cyanure de potassium.

Un tel corps fut préparé par nitration du xylénol symétrique.

Le xylénol symétrique, préparé suivant la méthode de M. Knoevenagel (Voir Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers, p. 162), fut dissous dans de l'acide nitrique de 1.52 en refroidissant dans un courant d'eau, et puis versé dans l'eau. Les flocons jaunes, essorés à la trompe, furent recristallisés dans l'acide nitrique dilué.

Des aiguilles incolores se séparèrent, pt. de f. 104°.

Analyse:

0.1525 gr. ont donné 21.6 c. c. d'Az (766 m. m. à 27°).
Trouvé: Az 15.8.
Calculé pour $C_8H_7O_7Az_3$: „ 16.3.

Le trinitroxylénol symétrique possède les mêmes propriétés que l'acide picrique; p. e. il a un goût amer, c'est une matière colorante, il réagit avec les alcaloïdes etc. Cependant une solution aqueuse du corps n'est pas changée du tout par le cyanure de potassium, même bouillant, tandis qu'une solution de l'acide picrique ou du dinitrocyanophénol se colore bientôt, comme on le sait, en rouge foncé, même à froid [1]). La présence d'un ou de plusieurs atomes d'hydrogène benzéniques est donc nécessaire afin qu'un corps nitré réagisse avec du KCAz. Aussi le trinitrotoluène et le trinitroxylène sont transformés en produits brun foncé par le cyanure de potassium, tandis que le trinitromésitylène reste intact même en bouillant avec le KCAz pendant 3 heures en solution alcoolique [2]). Ce sont donc les atomes d'hydrogène (et non les groupes nitro) qui sont attaqués en

---

[1]) Le trinitro. m. crésol réagit également avec le cyanure de potassium.

[2]) Lobry de Bruyn, ce Rec. 14, 95.

Digitized by Google

Premier lieu, et qui ont sous l'influence des groupes nitro l'aptitude d'être substitués par CAz. Après cette substitution les groupes nitro sont réduits (corps brun foncé) ou substitués (devenus mobiles sous l'influence des groupes CAz) avec formation de nitrite.

Amsterdam, Août 1901.

Laboratoire
de chimie organique de l'Université.

Digitized by Google

Sur l'influence de différents groupes sur la transformation de sulfures aromatiques en sulfones,

PAR *M.* J. J. BLANKSMA.

L'on sait déjà depuis longtemps, que les sulfures peuvent être oxydés en sulfoxydes et en sulfones [1]).

En étudiant les propriétés de quelques sulfures aromatiques, j'ai eu aussi plusieurs fois l'occasion d'observer que ces sulfures sont oxydés par l'acide nitrique 1.52 et transformés en sulfoxydes ou sulfones. On peut aussi oxyder les sulfures au moyen de l'acide chromique en solution acétique, ainsi p. e. le tétranitrodiphénylsulfure (qui a été transformé en sulfone au moyen de l'acide nitrique par M.M. BEILSTEIN et KURBATOW [2])) est oxydé par CrO_3 en solution acétique en sulfone, pt. de f. 240°.

Analyse:

0.2764 gr. ont donné 0.1667 gr. de $BaSO_4$.
Trouvé: S 8.28. Calculé: S 8.25.

Une expérience pour transformer le sulfure de picryle en sulfone par chauffage avec de l'acide nitrique 1.52 au bain-marie, ou par ébullition avec de l'acide chromique anhydre,

---

[1]) VICTOR MEYER et JACOBSON. Organische Chemie. T. II, p. 144.
[2]) Ann. der Chem. 197, 79.

Digitized by Google

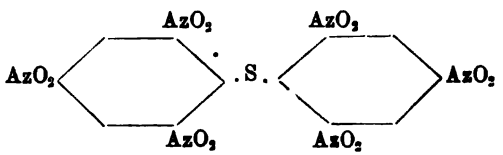
dissous dans de l'acide acétique, ne réussit pas. Le sulfure pt. de f. 226° fut regagné. Pour cette raison j'ai chauffé le corps pendant 3 heures avec de l'acide nitrique 1.52 en tubé scellé à 150°; le corps resta intact. Enfin en chauffant à 200° le même résultat négatif fut obtenu, ce qui est prouvé par le pt. de f. (226°) et l'analyse.

0.2022 gr. ont donné 0.1050 gr. de $BaSO_4$.

Trouvé: S 7.16.

Calculé p. $C_{12}H_4O_{12}Az_6S$: „ 7.02.

En considérant la formule du sulfure



on voit que dans ce corps quatre groupes nitro sont en position ortho par rapport à l'atome de soufre. Il est donc probable que la cause de ce phénomène doit être cherchée dans la présence de ces groupes nitro, qui protègent l'atome de soufre contre l'action de l'acide nitrique et de l'acide chromique, soit par leur présence seule, soit par leur caractère négatif.

Cela étant constaté, il s'agissait de savoir:

1°. si deux groupes nitro en position ortho sont suffisants pour protéger l'atome de soufre contre l'action oxydante de l'acide nitrique? Ceci n'était pas tout à fait improbable, vu par exemple les résultats obtenus par Victor Meyer sur l'éthérification d'acides diorthosubstitués, et d'après les recherches de M.M. Holleman et Boeseken [1]) sur le 3. 6. dinitrotoluène et le 2. 4. 6. trinitrotoluène, ceux-ci ayant démontré qu'un groupe

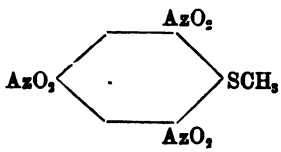
[1]) Ce Rec. 16, 426.

Digitized by Google

CH_3 placé entre deux groupes nitro n'est pas attaqué par le chlore ou le brome [1]).

2°. s'il y a d'autres groupes qui exercent la même influence que le groupe AzO_2?

Ad. 1. *Ether méthylique de l'acide thiopicrique (Trinitrothioanisol).*



A une solution méthylalcoolique de Na_2S on ajoute en petite quantité une solution méthylalcoolique de chlorure de picryle (1 mol. sur 1 mol.), puis on additionne une molécule de CH_3I.

L'opération est faite à la température ordinaire, une expérience provisoire ayant démontré qu'en chauffant au bain-marie il se forme une grande quantité de produits goudronneux. En diluant par l'eau, des cristaux rouge brun se déposent pendant la nuit; recristallisés dans l'alcool ils fondent à 98°. Ces cristaux contiennent une matière colorante dont on ne peut pas les débarrasser par recristallisation dans l'alcool. Recristallisés dans l'acide nitrique dilué on obtient cependant des cristaux jaunes, pt. de f. 98°.

Analyse:

0.2046 gr. ont donné 0.1864 gr. de $BaSO_4$.

Trouvé: S 12.50

Calculé p. $C_7H_5O_6Az_3S$: „ 12.38

En oxydant par de l'acide nitrique 1.52 au bain-marie ou par de l'acide chromique en solution acétique on obtient des cristaux jaunes, pt. de f. 210° (recristallisés dans de l'acide acétique).

---

[1]) Pour d'autres cas, voir M. Scholtz, Raumerfüllung der Atomgruppen. (Collection Ahrens).

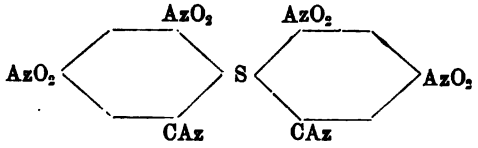
Digitized by Google

Analyse:

0.1890 gr. ont donné 0.1608 gr. de $BaSO_4$.
Trouvé: S 11.68.
Calculé p. $C_7H_5O_7Az_3S$: „ 11.38.

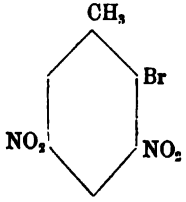
L'analyse et le pt. de f. montrent que le corps est bien attaqué par l'acide nitrique, donc deux groupes nitro placés en ortho dans le même noyau ne sont pas suffisants pour protéger l'atome de soufre contre l'action oxydante de l'acide nitrique ou chromique.

Ad. 2°. Pour l'examen de l'influence d'autres groupes j'ai tâché d'oxyder le tétranitrodicyanodiphénylsulfure [1])



en chauffant ce corps avec de l'acide nitrique de 1.52 au bain-marie. Cependant ce corps n'est pas changé. En diluant par de l'eau, le corps inaltéré, fondant à 238°, est regagné, ce qui est démontré aussi par l'analyse [1]). Le groupe CAz paraît donc avoir la même influence que le groupe AzO_2 [2]).

Ensuite l'influence du groupe CH_3 fut examinée. En nitrant l'orthobromotoluène au moyen d'acide nitrique de 1.52 et d'acide sulfurique (1 vol. sur 2 vol.) on obtient le

dinitrobromotoluène  pt. de f. 82° [3]).

---

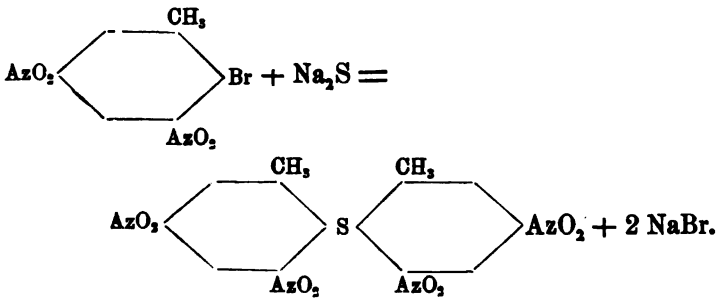
[1]) Voir le mémoire précédent p. 420.

[2]) Autant que je sache Victor Meyer n'a pas examiné l'influence du groupe CAz sur l'éthérification.

[3]) La constitution de ce corps fut prouvée en le traitant avec de

Digitized by Google

Ce corps fut dissous dans de l'alcool et traité par du sulfure de sodium (2 mol. sur 1 mol.). Au refroidissement le tétranitrodiméthyldiphénylsulfure se dépose sous forme de cristaux jaunes, pt. de f. 210°.



La formation de NaBr fut constatée.

En dissolvant ce corps dans de l'acide nitrique d'un p. s. 1.52 et en chauffant au bain-marie, il reste intact; en étendant d'eau, la solution fournit au refroidissement des aiguilles jaunes, pt. de f. 210°.

Analyse:

0.1480 gr. ont donné 0.086 gr. de $BaSO_4$.
Trouvé: S 8.0.
Calculé p. $C_{14}H_{10}O_8Az_4S$: S 8.12.

Le corps n'est donc pas attaqué par de l'acide nitrique; donc le groupe CH_3 a la même fonction protectrice que les groupes AzO_2 en CAz. Je vais encore examiner, si d'autres groupes comme Cl, Br, COOH, etc. exercent également, dans le cas dont traite cette note, une même influence protectrice.

---

l'ammoniaque alcoolique et avec de l'aniline; la dinitrotoluidine, pt. de f. 210°, et la dinitrotolylphénylamine, pt. de f. 169°, furent formés, corps obtenus déjà par M.M. Nietzki et Rehe (Ber. 25, 3006).

Amsterdam, Août 1901.

Laboratoire
de chimie organique de l'Université.

Digitized by Google

L'action de l'éthyle-trioxyméthylène-chlorure sur le malonate d'éthyle sodé,

PAR M. G. H. COOPS.

L'alcool éthylique réagit sur le produit de l'action de HCl sur une solution aqueuse de formaldéhyde, avec formation d'un mélange, contenant les trois corps suivants:

$$C_2H_5 . O . CH_2 . O . C_2H_5,$$
$$C_2H_5 . O . CH_2 . O . CH_2 . O . C_2H_5,$$
$$C_2H_5 . O . CH_2 . O . CH_2 . O . CH_2Cl$$ [1]).

En ajoutant ce mélange à un composé de Na ou de K, seulement le dernier de ces trois corps, l'éthyle-trioxyméthylène-chlorure, réagira sur l'atome de Na ou de K.

46.2 gr. d'un mélange de ces trois corps, et qui contenait 18.23 % de Cl et par suite environ 79.33 % de $C_2H_5 . O . CH_2 . O . CH_2 . O . CH_2Cl$, furent ajoutés à une quantité équivalente de $NaCH(COOC_2H_5)_2$ en solution alcoolique.

Le ballon, dans lequel l'action eut lieu, fut d'abord placé dans un mélange refroidissant. Bientôt il fut évident, que l'action avait lieu si lentement et que la production de

---

[1]) Ce Recueil XX, p. 267.

Digitized by Google

chaleur était si faible, qu'un refroidissement par la conduite d'eau était suffisant [1]. Après que le ballon avec son contenu fût resté quatre jours dans cet état, on le chauffa lentement au bain-marie. A la fin on fit bouillir le liquide obtenu avec une solution de KOH pour convertir les éthers éthyliques des acides formés dans leurs sels de potassium.

Ce procès étant fini, le contenu du ballon fut neutralisé avec de l'acide chlorhydrique et le liquide fut évaporé au bain-marie. Les sels obtenus, partiellement cristallins, partiellement gommeux, furent jetés sur un filtre et traités

---

[1]) Annales de LIEBIG, 246, 97. „Ueber die Produkte der Einwirkung von Monochlormethyläther auf Natriummalonsäureester". KLEBER dit que cette action est très violente. En se servant de solutions alcooliques ou éthériques de ces deux corps suffisamment diluées, ceux-ci aussi auraient vraisemblablement agi lentement l'un sur l'autre. Eh bien, maintenant l'action n'était plus unimoléculaire, mais d'après KLEBER les réactions suivantes eurent lieu:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CHNa \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + ClCH_2 . O . CH_3 = NaCl + \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CH . CH_2 . O . CH_3 . \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CH . CH_2 . O . CH_3 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ NaCH \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} =$$

$$= \begin{array}{l} C_2H_5OOC \\ | \\ CH - CH_2 - \\ | \\ C_2H_5OOC \end{array} \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CH \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + NaOCH_3 .$$

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CH . CH_2 . O . CH_3 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + NaOCH_3 = HO . CH_3 + \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CNa . CH_2 . O . CH_3 . \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CNa . CH_2 . O . CH_3 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + ClCH_2 . O . CH_3 = \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ C . (CH_2 . O . CH_3)_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + NaCl .$$

Digitized by Google

avec de l'alcool de 84 % pour dissoudre les sels gommeux. Les sels cristallisés restant indissous étaient un mélange de NaCl et KCl.

Au-dessous de l'alcool filtré un des sels gommeux se déposa à l'état huileux et put être isolé très facilement.

Dans l'alcool un peu de formiate de potassium se trouvait dissous qui pouvait avoir été formé par l'échauffement avec la solution de KOH de la formaldéhyde, laquelle avait été séparée des corps indiqués page 430.

Comme le sel huileux ne pouvait pas être purifié suffisamment, il fut dissout dans de l'eau; en ajoutant de l'acétate de plomb le sel de plomb fut précipité à l'état amorphe.

Ce précipité fut jeté sur un filtre et lavé avec de l'eau. Séché sous un exsiccateur, il fut analysé:

I. 0.4704 gr. donnèrent 0.2450 gr. CO_2 et 0.0649 gr. HO_2.
II. 0.3406 „ „ 0.3007 „ $PbSO_4$.

Ces résultats correspondent le mieux avec ceux qu'exige le sel de plomb de l'acide malique:

Trouvé: C I 14.20; H I 1.53; Pb II 60.27.
Calculé pour $C_4H_4O_5Pb$: „ 14.16; „ 1.18; „ 61.05.

Quel acide malique peut avoir été formé?

Suivant la théorie on a les isomères suivants.

I. L'acide malique avec un atome de C dissymétrique:

COOH
|
CH_2
|
CHOH
|
COOH, dont les trois stéréo-isomères sont connus.

II. L'acide α-iso-malique:

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ CH_3 - C - OH. \\ | \\ COOH \end{array}$$

Digitized by Google

III. L'acide β-iso-malique:

$$CH_2OH - \overset{\overset{\displaystyle COOH}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle COOH.}{|}}{C}} - H$$

Pour décider entre ces trois cas, considérons les corps, qui ont donné lieu à la formation de l'acide malique, c'est à dire:

$$C_2H_5 . O . CH_2 . O . CH_2 . O . CH_2Cl \text{ et } Na . \overset{\overset{\displaystyle COOC_2H_5}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle COOC_2H_5}{|}}{C}} . H$$

Il se formera d'abord l'éther:

$$C_2H_5 . O . CH_2 . O . CH_2 . O . CH_2 . \overset{\overset{\displaystyle COOC_2H_5}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle COOC_2H_5}{|}}{C}} . H$$

qui, en le chauffant avec de la potasse caustique, est saponifié; en même temps les groupes CH_2, liés l'un à l'autre par de l'oxygène, sont séparés avec formation d'alcool méthylique et d'acide formique, tandis qu'on obtient comme produit principal le sel de potassium de l'acide:

$$HO . CH_2 - \overset{\overset{\displaystyle COOH}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle COOH}{|}}{C}} - H,$$

c'est-à-dire de l'acide-β-isomalique.

Nous avons donc ici une nouvelle synthèse de cet acide, dont Tanatar [1]) donne la première. Comme cet expérimentateur nous observâmes que l'acide est syrupeux et que le

---

[1]) Annales de Liebig 273, 43. Tanatar: „Zur Frage über die Ursachen der Isomerie der Fumar- und Maleïnsäure." 5. „Die Einwirkung von Methylenjodid auf Malonsäure-äthyläther in Gegenwart von Natriumalkoholat."

Digitized by Google

sel de calcium, qui se précipite en ajoutant une solution de $CaCl_2$ à une solution du sel de potassium, est un peu soluble dans l'eau froide, mais non pas dans l'eau bouillante.

Une analyse partielle du sel de calcium donna encore le résultat suivant:

0.3079 gr. donnèrent 0.2373 gr. $CaSO_4$.

Trouvé: Ca 22.66.

Calculé pour $CH_2OH.\begin{matrix} COO \\ | \\ CH \\ | \\ COO \end{matrix}\!\!\begin{matrix} \diagdown \\ \\ Ca \\ \\ \diagup \end{matrix}$ Ca 23.25.

Bergen-op-Zoom, Nov. 1901.

Digitized by Google

Essai d'une théorie sur la phosphorescence de longue durée, spécialement sur celle des sulfures alcalino-terreux,

PAR *M.* L. E. O. DE VISSER.

Introduction.

Nous devons à M. ED. BECQUEREL [1]) une étude approfondie sur les phénomènes de la phosphorescence. C'est surtout aux sulfures alcalino-terreux qu'il a consacré le plus grand nombre de ses investigations sur ce sujet. Or, ces sulfures par excellence montrent une luminescence assez persistante après l'insolation et, par conséquent, ce sont les substances qui se prêtent le mieux à l'étude de la phosphorescence proprement dite.

Quoi qu'il en soit, nous nous bornerons ici aux phénomènes que nous montrent les substances que M. BECQUEREL comprend sous ce titre. Il les a préparées:

I. En calcinant les sulfates avec le charbon,

II. En calcinant les oxydes avec le soufre,

III. En calcinant les carbonates avec le soufre.

Ce dernier mode de préparation m'a fourni les meilleurs résultats à l'égard de l'intensité et de la durée de la phosphorescence. Pour les quelques essais dont j'avais besoin dans le but de contrôler mes considérations théoriques, j'ai donc appliqué de préférence ce mode de préparation, en

---

[1]) „La lumière, sa cause, ses effets". T. I.

Digitized by Google

ne me souciant pas de la composition exacte du produit obtenu. En effet, il est bien notoire qu'en suivant ce chemin on ne réalise pas la préparation des sulfures exempts de sulfate ou d'oxyde.

Je crois que le cours de mes expériences m'a donné lieu de supposer, que la présence d'une certaine quantité d'oxyde (probablement en combinaison chimique avec le sulfure) favorise l'intensité du phénomène. Je ne m'étendrai pas sur cette question, qui nous éloignerait trop de notre sujet.

Pour prévenir les confusions nous désignerons, comme le fait aussi M. Becquerel, par le mot „sulfures" les produits obtenus de cette manière.

Pour expliquer le phénomène de la phosphorescence on s'est contenté d'admettre, que les molécules de ces substances, en absorbant de la lumière pendant l'insolation, sont mises en vibration et qu'après elles continuent, durant un temps assez notable, ces vibrations aux dépens de l'énergie absorbée. Selon cette manière de voir il y aurait une analogie complète entre le sulfure activé par l'insolation et une cloche tintée [1]).

Il ne me semble pas hasardeux de supposer que par la force des choses on sera amené à rejeter cette interprétation. En effet, si les choses se passaient ainsi, ne pourrait-on pas s'attendre à ce qu'un même sulfure après insolation émette toujours les mêmes rayons, quelle que soit son origine, pourvu qu'il soit préparé dans les mêmes circonstances (pour assurer un état moléculaire identique)?

Cependant, il n'en est pas ainsi.

M. Ed. Becquerel a dissous dans l'acide azotique divers carbonates de chaux, de la craie, du marbre, de l'arragonite, etc., et, après avoir purifié la solution, il l'a préci-

---

[1]) Au „Natuur- en Geneeskundig Congres" (Avril 1901) à Rotterdam M. H. Becquerel, à l'occasion de son discours „sur les matières radioactives", en souscrivant à cette comparaison, s'est rallié sans restriction aucune à cette opinion.

Digitized by Google

pitée par du carbonate d'ammoniaque. Il obtint ainsi des carbonates de chaux qui semblaient devoir être identiques et n'avoir conservé aucune trace de leur différence primitive. Il les traita tous par le soufre, dans des creusets pareils, au milieu d'un même fourneau, et les sulfures qu'il obtint, après avoir été exposés au soleil, émettaient dans l'obscurité les lueurs suivantes:

Matière primitive:	Lueur:
Spath	Jaune orangé.
Craie	Jaune.
Chaux de spath	Vert.
Arragonite fibreuse	Vert.
Marbre	Violet rose.
Arragonite de Vertaison	Violet rose.

Il y a plus:

Ce sont les rayons les plus réfrangibles du spectre, depuis F jusqu'à O, qui seuls ont la faculté d'*exciter* la phosphorescence. Pourquoi une substance ayant la faculté de phosphorescer en jaune par exemple n'est-elle pas excitée par les rayons jaunes?

D'après la théorie des vibrations nous nous attendons dans ce cas à une action maximum, tandis que la substance, privée préalablement de sa phosphorescence résiduaire, n'en révèle aucune trace.

De cette même substance, excitée par les rayons les plus réfrangibles et luisant en jaune, les rayons jaunes ont même la faculté de détruire la phosphorescence, en *activant seulement l'émission* de l'énergie fournie par les rayons plus réfrangibles. Les explications données jusqu'ici sur le phénomène de la phosphorescence sont impuissantes à interpréter ces faits.

Digitized by Google

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Le carbonate de chaux, le plus pur du commerce, traité par le soufre, me fournit un sulfure jouissant d'une phosphorescence assez notable. J'ai varié les circonstances de préparation dans le but d'atteindre le plus haut degré de lueur après l'insolation. J'ai trouvé celles qui suivent comme les plus favorables pour ce but:

5 grammes de carbonate de chaux intimement mêlés à 1.6 grammes de soufre sont introduits dans un creuset en porcelaine[1]), muni d'un couvercle. Celui-ci, environné d'un cylindre d'amiante, est chauffé pendant 15 minutes sur un brûleur de Bunsen de grand modèle. La température atteinte dans ces circonstances est telle, qu'un creuset pareil, pourvu seulement de 5 grammes de carbonate de chaux, perd 0.75 gr. d'acide carbonique dans ce même laps de temps.

Après refroidissement on enlève le couvercle et l'on broie le contenu du creuset dans un mortier en porcelaine afin de le rendre homogène. On l'introduit ensuite (sans y ajouter du soufre) de nouveau dans le creuset et on le réchauffe dans les mêmes circonstances qu'auparavant, mais cette fois pendant 10 minutes seulement. Après refroidissement on constate que le produit jouit d'une homogénéité parfaite quant à ses qualités phosphorescentes.

Toutes les fois que j'ai préparé le sulfure de calcium j'ai suivi exactement ce mode d'opérer, en me servant toujours du même brûleur, alimenté par le gaz d'éclairage à pression constante, de creusets pareils et du même cylindre ou d'un cylindre pareil. Plus tard lorsque, par l'addition de quelques traces de bismuth, j'eus réussi à donner au sulfure de calcium une phosphorescence d'une intensité remarquable, j'ai remarqué de nouveau que c'est cette façon d'opérer,

---

[1]) Provenant de la: „Königliche Berliner Porzellan Manufactur".

Digitized by Google

qui donne au produit le plus haut degré de phosphorescence. Le carbonate de calcium (le plus pur du commerce) mis en oeuvre contenait encore des impuretés, se composant de sodium, de fer, de manganèse, de quelques traces de chlore et de métaux qui se précipitent par l'hydrogène sulfuré en milieu acide.

Désirant étudier le sulfure préparé de carbonate pur quant à son intensité de phosphorescence, j'ai procédé à la dépuration du carbonate de calcium. Pour cette purification je me suis servi d'acide nitrique, exempt de chlore et de combinaisons nitreuses, et redistillé avec soin;

d'acide sulfurique hydraté ($H_2SO_4H_2O$), purifié par des recristallisations réitérées en vase clos jusqu'à constance du point de solidification;

d'alcool absolu pur chauffé à l'ébullition avec de l'oxyde de calcium pendant six heures, et distillé ensuite en écartant le premier et le dernier tiers du distillatum;

d'éther absolu traité de la même manière;

d'acide acétique purifié par des recristallisations réitérées en vase clos jusqu'à constance du point de solidification;

d'une solution d'ammoniaque à 8 pour 100, que j'obtins en chauffant l'ammoniaque du commerce, additionnée de lait de chaux, et en dirigeant, à l'aide d'un tube de verre réfractaire, dans l'eau pure le gaz dégagé après l'avoir lavé et filtré par un tube-filtrant contenant de la laine de verre très fine;

d'une solution de carbonate d'ammonium ammoniacale, que je préparais en dirigeant de l'acide carbonique purifié [1]) à l'aide d'un tube de verre réfractaire à travers la solution d'ammoniaque à 8 p. 100;

d'une solution de sulfure d'ammonium obtenue en saturant de gaz sulfhydrique (filtré par un tube-filtrant) trois volumes de la solution d'ammoniaque et en y ajoutant après quatre volumes de la même solution;

---

[1]) Voir mon mémoire: „Sur la dépuration des gaz", ce Rec. XX, p. 388.

Digitized by Google

d'eau distillée soigneusement et ne laissant point de résidu à l'évaporation.

Les filtres de papier, que j'ai employés, étaient privés de matières minérales par un traitement aux acides chlorhydrique et fluorhydrique.

Du reste j'ai eu soin de ne mettre la matière, dans ses différentes phases pendant la purification, en contact qu'avec la porcelaine (de la K. B. P. M.) et le verre de Jéna (Resistenzglas).

Purification du carbonate de calcium:

100 grammes de carbonate de calcium le plus pur du commerce furent dissous dans la quantité suffisante d'acide nitrique. On ajouta ensuite à la solution un c. c. d'acide sulfurique.

La solution filtrée fut évaporée jusqu'à consistance sirupeuse et abandonnée ensuite dans un bain d'air maintenu entre 150 et 170° C. jusqu'à siccité complète et apparition de vapeurs nitreuses. La matière encore chaude fut concassée et introduite dans un flacon. Après refroidissement elle fut dissoute dans 500 c. c. d'alcool absolu; puis on ajouta à la solution 500 c.c. d'éther anhydre; le tout fut agité et abandonné au repos pendant trois jours, en prévenant l'accès de l'humidité de l'air. Après filtration on chassa l'alcool et l'éther au bain de vapeur et l'on reprit l'azotate dans un litre d'eau pure.

La solution, acidulée par l'acide acétique, fut saturée de gaz sulfhydrique (filtré) et chauffée à 80° C. en maintenant le courant de gaz.

La liqueur filtrée fut rendue alcaline par l'addition d'ammoniaque et additionnée de quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque, qui du reste ne changèrent plus son aspect. On exposa le tout à une température de 80° C. et on procéda ensuite à la filtration.

Le liquide filtré et ramené à un volume de 2 litres par l'addition d'eau pure fut agité et précipité à la température ambiante par 1.5 litre d'une solution de carbonate d'ammo-

Digitized by Google

niaque ammoniacal, contenant 1.1 fois la quantité théoriquement nécessaire de carbonate.

On laissa le tout en repos jusqu'à ce que le précipité fût devenu cristallin.

Puis il fut lavé par décantation, d'abord jusqu'à ce que la liqueur de Nessler n'accusât plus de traces d'ammoniaque. Ensuite on acheva en lavant le précipité porté sur un filtre avec trois litres d'eau.

A l'aide d'une spatule en porcelaine on introduisit le précipité bien égoutté dans une capsule de porcelaine, en laissant intacte et en négligeant la partie qui se trouvait en contact immédiat avec le filtre.

Enfin on sécha le carbonate dans un bain de vapeur à l'abri des poussières de l'air.

Nous indiquerons le carbonate de calcium préparé de cette manière par:

Carbonate de calcium A.

J'ai cru utile de soumettre le carbonate de calcium A à une dépuration renouvelée. A cette fin on en a dissous 100 grammes dans une quantité d'acide acétique dilué, excédant un peu la quantité théorique.

La solution, qui du reste était limpide, fut filtrée et saturée de gaz sulfhydrique. Dès le traitement par ce gaz on a suivi la même voie qu'auparavant.

Nous désignerons le produit obtenu de cette manière par:

Carbonate de calcium B.

J'ai préparé plusieurs fois le carbonate de calcium A, et j'ai constaté l'identité parfaite des sulfures, provenant des préparations répétées, à l'égard de leur pouvoir phosphorescent, qui du reste était très faible. J'ai préparé aussi plusieurs fois le carbonate de calcium B, et je me suis assuré de l'identité des diverses préparations comme je l'ai fait pour le carbonate de calcium A.

Digitized by Google

Du soufre employé:

Du soufre, recristallisé à deux reprises dans le sulfure de carbone, a été distillé lentement dans une cornue de verre de Jéna (Resistenzglas) et reçu dans de l'eau pure. J'ai rejeté le premier et le dernier tiers du distillatum, et j'ai eu soin de distiller avec une telle vitesse, que la température du soufre au moment où il sort du col de la cornue et qu'il s'immerge dans l'eau ne surpassait guère son point de fusion.

Sur les sulfures de calcium:

J'ai préparé les sulfures (en suivant le mode d'opérer dont j'ai déjà donné les détails)

I en partant du carbonate de commerce,
II „ „ du carbonate A,
III „ „ du carbonate B.

Après m'être assuré que les lueurs de phosphorescence des sulfures n'éprouvent point de modification, ni quant à l'intensité, ni quant à la couleur, lorsque la lumière activante a passé par une mince lame de verre, je les ai introduits immédiatement après leur préparation dans de petits tubes en verre mince. J'ai ensuite rempli l'espace libre d'amiante fibreux, purifié et séché, de façon à exercer une assez forte pression sur la poudre fine des sulfures, pour empêcher leurs particules de se déplacer quand on remue les tubes. Ceux-ci furent ensuite fermés par un bouchon de caoutchouc, qui à son tour mettait obstacle au déplacement de l'amiante. Pour observer une très faible phosphorescence il faut de toute nécessité laisser reposer l'oeil pendant au moins 20 minutes dans une obscurité complète.

Il est indubitable que le temps de repos nécessaire pour donner à l'oeil le maximum de sensibilité varie selon les personnes. Ce que je viens de dire à ce sujet ne concerne que ma vision personnelle. A plusieurs reprises je me suis assuré qu'un séjour plus long dans l'obscurité complète est

Digitized by Google

impuissant pour donner à mes yeux un plus haut degré de sensibilité.

Comparaison des sulfures I, II *et* III.

Les tubes contenant les sulfures I, II et III furent exposés, par un aide, en même temps, à la lumière diffuse du jour, en les tournant quelques fois autour de leurs axes. Après avoir reposé mes yeux pendant une demi-heure dans l'obscurité complète, j'ai examiné les tubes qui me furent apportés par l'aide immédiatement après l'exposition à la lumière.

En les examinant l'un à côté de l'autre la phosphorescence du sulfure I seulement était visible pour mes yeux. Il fallut nécessairement emporter le sulfure I pour rendre visible le sulfure II, le sulfure III restant encore invisible en présence du sulfure II. De même il fallut éloigner le sulture II du sulfure III pour voir enfin phosphorescer ce dernier avec une lueur *extrêmement faible.*

Sur le sulfure de calcium III préparé en présence de quantités variées de bismuth.

Ayant reconnu par des essais préalables, que la présence de quelques traces de bismuth dans le sulfure de calcium lui fait acquérir une phosphorescence *incomparablement plus énergique*, j'ai comparé les uns avec les autres les sulfures auxquels j'avais ajouté des quantités faibles et variées de bismuth.

Voici comment j'ai opéré.

J'ai dissous dans 0.1 c. c. d'acide nitrique 0.0232 gr. d'oxyde de bismuth (Bi_2O_3) [1]; la solution diluée fut intro-

[1]) Le bismuth de commerce fut dissous dans de l'eau régale, la solution filtrée et additionnée d'une grande quantité d'eau; le précipité fut lavé et redissous dans de l'acide chlorhydrique dilué. Le sulfure, précipité de cette solution par le gaz sulfhydrique, fut lavé et digéré vingt-quatre heures avec une solution de sulfhydrate d'ammoniaque.

Après l'avoir lavé on a attaqué le sulfure par l'acide nitrique, on a versé

Digitized by Google

duite dans un flacon jaugé de 100 c. c.; on a ensuite achevé de remplir d'eau le flacon jusqu'au trait et rendu la solution homogène en agitant le flacon fermé par son bouchon en verre rodé. Cette solution conserve indéfiniment sa limpidité.

Pour effectuer la préparation du sulfure de calcium contenant p. ex.:

2 atomes de bismuth pour 1.000.000 d'atomes de calcium

on a introduit dans une capsule de porcelaine 0.1 c c. de cette solution. On y a ajouté 4.9 c. c. d'eau, on a rendu homogène la solution en l'agitant avec un petit pilon et on y a versé un mélange intime de 5 gr. de carbonate de calcium B et de 1.6 gr. de soufre. Le tout fut évaporé à siccité sur le bain de vapeur en remuant avec le pilon le contenu de la capsule. On n'avait plus qu'à achever la préparation en calcinant ce mélange selon la méthode, dont j'ai donné les détails plus haut.

Dans le but d'opérer autant que possible dans les mêmes circonstances, j'ai eu soin chaque fois de compléter par de l'eau jusqu'à 5 c. c. le volume de la solution de bismuth mise en oeuvre, avant d'y introduire le mélange de carbonate et de soufre. De cette façon je me suis procuré des sulfures de calcium contenant:

a.	2	atomes	de	bismuth	pour	1.000.000	d'atomes	de	calcium
b.	6	"	"	"	"	"	"	"	"
c.	10	"	"	"	"	"	"	"	"
d.	14	"	"	"	"	"	"	"	"
e.	18	"	"	"	"	"	"	"	"

---

la solution filtrée dans une solution d'ammoniaque en excès, et on a dissous ce précipité, après l'avoir lavé, dans l'acide nitrique. Cette solution fut précipitée partiellement par l'eau. Le précipité lavé, séché ensuite et calciné avec précaution jusqu'à ce qu'il n'éprouvât plus de perte en poids, me fournit l'oxyde de bismuth employé.

Digitized by Google

f. 20	atomes	de	bismuth	pour	1.000.000	d'atomes	de	calcium
g. 22	"	"	"	"	"	"	"	"
h. 24	"	"	"	"	"	"	"	"
i. 30	"	"	"	"	"	"	"	"
j. 40	"	"	"	"	"	"	"	"
k. 50	"	"	"	"	"	"	"	"

L'influence des premières traces de bismuth est surprenante. Le sulfure *a* jouit déjà d'une phosphorescence éblouissante en comparaison même avec le sulfure I, préparé du carbonate de calcium de commerce (sans bismuth). Mais *b*, *c*, *d*, *e* et *f* l'emportent chacun sur leur précédent, tandis que *g*, *h*, *i*, *j* et *k* montrent des lueurs décroissant successivement.

De ces essais il résulte une phosphorescence maximum pour le sulfure de calcium contenant 1 *atome de bismuth pour* 50.000 *atomes de calcium.*

Je tiens à remarquer que la couleur de phosphorescence de tous ces sulfures de calcium bismuthifères est la même.

En l'analysant on trouve qu'elle consiste en une bande lumineuse continue, comprenant les longueurs d'onde depuis 0.000495 jusqu'à 0.000430 m. m.; elle se compose donc d'un mélange de bleu et d'indigo. Les bords de la bande sont effacés.

Comme j'avais fait pour le sulfure de calcium, je me suis efforcé de trouver aussi pour le sulfure de baryum les conditions de préparation les plus favorables à lui donner le maximum d'intensité de luminescence.

Commençons par décrire les détails de la

Préparation du carbonate de baryum.

A travers une solution de nitrate de baryum du commerce, saturée à 80° C., filtrée et additionnée d'un peu

Digitized by Google

d'acide acétique, on a dirigé pendant une demi-heure un courant de gaz sulfhydrique. On filtra, et après avoir ajouté au liquide une quantité d'ammoniaque caustique suffisante pour lui donner une réaction alcaline, on y versa quelques gouttes d'une solution de sulfhydrate d'ammoniaque, qui du reste n'augmentèrent plus le trouble déjà formé lors de l'addition de l'ammoniaque.

Après filtration de la solution, qui pendant ces opérations avait été maintenue à une température de 90° C., on la refroidit brusquement en l'agitant dans de l'eau glacée. Les cristaux déposés, portés sur un filtre, furent lavés. On répéta de cette manière encore deux fois la recristallisation et le lavage. Enfin on sécha le produit.

Une solution froide de 200 gr. de ce nitrate de baryum fut versée dans une solution de carbonate d'ammoniaque ammoniacal, contenant 1.1 fois la quantité théoriquement nécessaire de carbonate. Le précipité fut traité ensuite de la manière indiquée ci-dessus pour le carbonate de calcium. On prépara de même du carbonate l'acétate de baryum, qui à son tour fut purifié par l'hydrogène sulfuré et le sulfhydrate d'ammoniaque; puis on le précipita par le carbonate d'ammoniaque ammoniacal. Le produit, lavé d'abord par décantation, jusqu'à ce que l'eau décantée ne contînt plus de traces d'ammoniaque, traité ensuite sur un filtre en le lavant avec trois litres d'eau, et séché enfin sur le bain de vapeur à l'abri des poussières de l'air, me servit pour la

Préparation du sulfure de baryum.

En présence des résultats obtenus par l'addition de traces de bismuth au sulfure de calcium, j'ai opéré directement avec du carbonate de baryum additionné d'une quantité de bismuth, correspondant à la proportion de 2 atomes de bismuth pour 100.000 atomes de baryum, dans le but de fixer dans la préparation du sulfure de baryum les conditions les plus favorables à l'intensité de la phosphorescence.

Digitized by Google

En n'excluant pas la possibilité qu'on pourrait obtenir des résultats encore plus satisfaisants à cet égard, je me suis contenté après de nombreux tâtonnements du produit obtenu de la manière suivante.

9.87 gr. de carbonate de baryte, intimement mêlés avec 1.6 gr. de soufre, furent introduits dans 4 c. c. d'eau, additionnés de 1 c. c. de la solution de bismuth. Après avoir séché le mélange au bain de vapeur, on l'introduisit dans un creuset de porcelaine muni d'un couvercle, et l'on procéda à la calcination; pendant 15 minutes on chauffa à l'aide du même brûleur et dans les mêmes circonstances, que j'ai décrites lors de la préparation du sulfure de calcium. Après refroidissement on broya le contenu du creuset avec 0.8 gr. de soufre et l'on calcina de nouveau le mélange pendant 15 minutes de la même manière. Immédiatement après on remplaça le brûleur de Bunsen par un chalumeau [1]) et l'on continua à chauffer pendant 10 minutes.

Après refroidissement le produit fut broyé de nouveau avec 0.8 gr. de soufre, et le mélange soumis pendant 15 minutes à la chaleur du brûleur de Bunsen et 10 minutes à la chaleur du chalumeau.

Cela fait, on broya de nouveau le produit avec 0.8 gr. de soufre; ce mélange, calciné d'abord pendant 10 minutes par le chalumeau, broyé après refroidissement (sans y ajouter de soufre) et traité de nouveau pendant 10 minutes par le chalumeau, m'a fourni un produit qui, après insolation, se distingue par une lueur jaune d'or d'une intensité qui surpassait même celle de la lueur bleu violacé du sulfure de calcium *f*.

---

[1]) De même que pendant l'échauffement au brûleur de Bunsen, le creuset se trouvait au milieu du cylindre d'amiante pendant la calcination à l'aide du chalumeau. La chaleur dans ces circonstances était telle, qu'un pareil creuset, pourvu seulement de 9.87 gr. de carbonate de baryum, éprouva une perte de 0.25 gr. pendant un échauffement de 10 minutes,

Digitized by Google

Comme je l'ai fait lors des préparations des sulfures de calcium additionnés de quelques traces de bismuth, j'ai préparé, de la manière dont je viens de donner les détails, des sulfures de baryum, auxquels j'ai incorporé des quantités variées de bismuth.

En comparant ces sulfures les uns avec les autres, on a observé que les intensités de phosphorescence se rangeaient sensiblement dans le même ordre que celles des sulfures de calcium bismuthifères, de façon que la lueur maximum était atteinte par la proportion de 2 atomes de bismuth pour 100.000 atomes de baryum. Toutes ces préparations montrent la même couleur de phosphorescence qui, analysée, paraît consister en une bande lumineuse continue, comprenant les longueurs d'onde depuis 0.000600 jusque 0.000495 m. m. Les bords de la bande sont effacés.

J'ai été impuissant à reconnaître la moindre trace de phosphorescence dans le sulfure de baryum préparé de la même façon, mais sans addition de bismuth.

Je considère donc comme établi, que les sulfures alcalino-terreux, privés de toutes traces de métaux étrangers, spécialement de ceux qui sont précipités de leur solution acide par l'hydrogène sulfuré et de leur solution neutre ou alcaline par les sulfures alcalins, sont dépourvus de toute trace de pouvoir phosphorescent.

Les essais faits à cet égard avec le sulfure de calcium tendent vers cette limite que j'ai atteinte pour le sulfure de baryum.

Les sulfures de calcium et de baryum bismuthifères montrent en général des phénomènes analogues à ceux que M. Becquerel a rencontrés chez ses sulfures alcalino-terreux.

Ainsi, quand on les chauffe (p. ex. à 100° C.) après les avoir exposés à la lumière, leur éclat augmente d'abord considérablement pour diminuer après, de telle manière que, si on les compare à des témoins exposés en même temps

Digitized by Google

mais qui ne sont pas chauffés, ceux-là perdent leur éclat beaucoup plus rapidement que ceux-ci.

L'exposition aux radiations rouges ou jaunes agit de la même façon, mais l'action s'accomplit dans un laps de temps très court, de sorte que la période d'augmentation de lueur ne se laisse observer que difficilement. Ces radiations ont donc l'effet d'un échauffement intense et instantané. C'est là une méthode très facile pour éteindre superficiellement la lueur résiduaire d'un sulfure. A cet effet il suffit d'exposer le sulfure aux radiations solaires, filtrées à travers une solution de bichromate de potasse.

Puis, en ayant exposé à la lumière activante ces sulfures à la température ambiante, on voit diminuer leur lueur quand on plonge les tubes qui les contiennent dans un liquide refroidi. En revanche, la température basse leur fait conserver plus longtemps le pouvoir phosphorescent. On a exposé à la lumière du jour les sulfures de calcium *f* et le sulfure de baryum correspondant, en même temps que leurs témoins. Les sulfures exposés, plongés immédiatement après dans un mélange réfrigérant de glace et de sel marin, et abandonnés dans l'obscurité avec leurs témoins (maintenus à la température ambiante) pendant quelques heures, montraient, après les avoir ramenés à la même température que leurs témoins, une lueur beaucoup plus énergique que ceux-ci.

J'ai exposé les deux sulfures *f* à la lumière diffuse du jour et je les ai enfermés dans une boîte métallique, qui elle même fut placée dans un caisson de fer-blanc, muni d'une enveloppe noire; j'ai abandonné le tout dans un endroit obscur. Après un mois je les ai observés dans l'obscurité complète après avoir laissé reposer l'oeil pendant une demi-heure. Ils avaient conservé assez de lueur pour qu'on pût les apercevoir et, en les plaçant l'un auprès de l'autre, on put même distinguer la couleur bleuâtre du sulfure de calcium de la couleur jaunâtre du sulfure de baryum. En plongeant les tubes dans l'eau presque à sa

Digitized by Google

température d'ébullition et en augmentant de cette façon les lueurs, on n'a plus la moindre peine à observer qu'ils ont conservé chacun sa couleur primitive de phosphorescence.

PARTIE THEORIQUE.

D'après ce qui précède il est évident qu'on est obligé de renoncer, pour ce qui concerne les sulfures alcalino-terreux, à l'explication dont on s'est contenté jusqu'ici.

Remarquons en même temps que la formule de M. Ed. Becquerel, exprimant si bien la relation entre l'intensité de la lueur et le temps écoulé depuis l'insolation, fait défaut dès qu'il s'agit des corps jouissant d'une phosphorescence de longue durée.

Quoiqu'il en soit de la cause de la phosphorescence de courte durée et de son analogie avec la résonnance, il est bien certain que lors des phosphorescences plus persistantes, il existe d'autres facteurs que jusqu'ici on n'a pas encore révélés.

J'ai fait des tentatives pour expliquer la phosphorescence de longue durée en formulant une nouvelle hypothèse.

Qu'il me soit permis de faire suivre ci-après les principes de cette idée avec ses conséquences, en indiquant en même temps les phénomènes qu'elle explique ou bien qui sont d'accord avec elle.

I. *Les sulfures alcalino-terreux, exempts d'une façon complète des dernières traces d'autres métaux, sont incapables de phosphorescer.*

J'ai réalisé cette thèse pour le sulfure de baryum, tandis que le sulfure de calcium B tend vers cette limite.

II. *Pourqu'un sulfure soit capable de phosphorescer, il faut qu'il contienne en dissolution solide un composé d'un autre métal, qui se trouve en dissociation électrolytique.*

J'admets donc, qu'il se trouve dans les sulfures que j'ai

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

préparés en présence de traces de bismuth, des ions de ce métal.

III. *La nature de ces ions détermine pour chaque sulfure la faculté, l'intensité et la couleur de sa lueur.*

Le manganèse p. ex. fait phosphorescer le sulfure de calcium en orange, le bismuth, comme nous l'avons vu, en bleu indigo, etc.

IV. *La couleur de phosphorescence dépend aussi bien de la nature du solvent que de celle de l'ion métallique.*

Ainsi le sulfure de calcium contenant le bismuth émet une lueur bleu indigo, tandis que le 'sulfure de baryum correspondant luit en jaune d'or.

V. *Les radiations les plus réfrangibles du spectre divisent les ions du métal étranger en un grand nombre de particules que nous indiquerons par le mot: „électrons"* [1]). *Ce sont ces électrons séparés qui, en vertu de la force élastique de l'éther intermoléculaire, sont mis en mouvements vibratoires par les vibrations thermiques, propres aussi bien aux molécules des sulfures, qu'à celles de tout autre corps, qui se trouve à une température, s'élevant au-dessus du zéro absolu.*

En admettant une subdivision des atomes de bismuth par la lumière activante, on est à même d'expliquer le maximum de phosphorescence atteint déjà pour une teneur si faible de bismuth.

En effet, si c'étaient les atomes de bismuth eux-mêmes qui, mis en mouvements vibratoires, produisaient la lueur, il serait incompréhensible de trouver là déjà ce maximum, sauf en admettant que l'amplitude de ces mouvements dépassât 35 fois la distance moyenne des atomes de calcium ou de baryum, parce que seulement dans ce cas il pourrait être question d'une rencontre des atomes, gênant d'une façon ou de l'autre. Or un mouvement périodique avec de

---

[1]) Mot adopté déjà par plusieurs savants pour indiquer des subdivisions électrisées d'atomes.

Digitized by Google

telles dimensions se suppose difficilement en un milieu solide.

VI. *La lumière activante, en décomposant les ions en électrons, communique à ceux-ci une vitesse, suffisante pour traverser les espaces intermoléculaires des sulfures.*

VII. *Dès que la substance aura été soustraite à la lumière activante, l'énergie actuelle, qu'elle a donnée aux électrons, sera bientôt épuisée, de sorte que, peu de temps après l'insolation, ceux-ci ne feront que consumer l'énergie qui leur est communiquée par les molécules du sulfure, qui à leur tour empruntent de l'énergie au milieu ambiant.*

En d'autres termes :

Peu de temps après l'insolation l'amplitude moyenne des électrons ne dépendra que de la température.

VIII. *L'intensité de la lueur est fonction du nombre des électrons et de leur amplitude moyenne.*

IX. *La couleur est déterminée par l'élasticité de l'éther intermoléculaire et la masse de l'électron vibrant.*

L'élasticité de l'éther intermoléculaire aura en général une valeur variable et dépendant de la direction; les vibrations des électrons, en s'accomplissant dans toutes les directions possibles, auront des périodes variables, mais d'une manière continue, entre deux limites; ces limites s'accorderont avec les vibrations dans la direction de l'axe de l'élasticité minimum et de celle de l'axe de l'élasticité maximum du cristal du sulfure.

De là il résulte que, même en admettant une identité parfaite des électrons de bismuth, on peut néanmoins rendre raison du non-monochromatisme de la lueur émise, et de la bande continue que cette lueur montre par analyse.

X. *La couleur, ou la période vibratoire moyenne des électrons, variera avec le milieu dans lequel ceux-ci se trouvent, et sera déterminée par l'élasticité moyenne de l'éther dans ce milieu.*

Il faudra donc admettre dans le sulfure de calcium une élasticité moyenne de l'éther plus grande que dans le sulfure de baryum.

Digitized by Google

Remarquons, qu'une forte pression exercée sur le sulfure de baryum, luisant en jaune d'or, déplacera la lueur vers le côté plus réfrangible du spectre.

XI. *Dès que les électrons seront à l'abri de la lumière activante, ils s'efforceront de se réunir en vertu de la force attractive, qui détermine l'individualité chimique de l'atome.*

XII. *Il faut se figurer que, pour passer entre deux molécules de sulfure afin de se réunir, les électrons auront à surmonter chaque fois une résistance.*

Cette résistance sera maximale au moment où deux molécules dans leurs mouvements vibratoires thermiques auront acquis la distance minimum l'une de l'autre, et elle sera minimale au moment de leur élongation maximum.

XIII. *Des thèses* VII, XI *et* XII *il résulte, qu'une température plus élevée avivera la lueur, en communiquant aux électrons une amplitude plus grande, qu'ensuite l'intensité de la lueur diminuera d'une manière beaucoup plus rapide qu'à une température basse, par suite d'un amoindrissement accéléré du nombre des électrons, la chaleur ayant augmenté la distance moyenne des molécules et facilitant ainsi l'association des électrons. Aussi est-il probable qu'il existe une résistance insurmontable dès que les molécules du sulfure se seront approchés à une certaine distance (soit celle de la température du zéro absolu). Un élèvement de température causera une élongation périodique des molécules, qui permettra l'association des électrons.*

L'un et l'autre facteur peuvent expliquer la précipitation accélérée de la lueur par l'échauffement.

XIV. *Les radiations moins réfrangibles du spectrum (impuissantes à délier les ions de bismuth), absorbées par les molécules du sulfure, activeront d'une façon énergique et immédiate les mouvements moléculaires de cette substance, et agiront comme une élévation de température forte et instantanée.*

En exposant la substance à une température soit de 100° C., on communique aux molécules des mouvements

Digitized by Google

périodiques de durée relativement longue, auxquels ne participent probablement que des groupes combinés de molécules.

Plus on élève la température, plus on cause de périodes de plus courte durée, jusqu'à ce qu'en élevant la température au rouge on parvient à causer aussi quelques périodes des radiations les moins réfrangibles du spectre visible. Les périodes de plus courte durée seront propres à des groupes plus élémentaires de molécules, qui offriront par conséquent un nombre plus grand d'élongations favorables à l'association des électrons.

Or, en exposant la substance aux radiations les moins réfrangibles du spectre visible, on communique aux molécules directement et en premier lieu ces périodes de plus courte durée, tandis qu'il faudrait un élèvement de température très notable pour ne les produire qu'en quantité relativement minime.

XV. *Un corps doué d'une phosphorescence de longue durée transforme l'énergie thermique obscure en énergie radiante lumineuse.*

Lors de l'insolation le corps, en absorbant de l'énergie, transformera celle-ci:

I. en énergie potentielle incorporée dans les électrons;

II. en mouvements vibratoires plus prononcés de ses molécules (chaleur).

En mettant ensuite le corps à l'abri de la lumière, cette partie-ci de l'énergie absorbée sera bientôt consumée, d'une part le corps se mettant en équilibre thermique avec la température ambiante, d'autre part cette énergie se transformant en énergie radiante lumineuse par médiation des électrons.

Cet équilibre établi, l'énergie lumineuse émise par les électrons ne saurait être empruntée qu'aux mouvements vibratoires thermiques des molécules, qui à leur tour la recupèrent de l'entourage.

XVI. *Un corps, doué d'une phosphorescence de longue durée, pourra émettre plus de lumière qu'il n'en a absorbé.*

Digitized by Google

Si les conditions ne sont pas favorables à l'association des électrons, il est à prévoir que la substance phosphorescente pourra transformer en lumière une quantité d'énergie obscure surpassant la quantité d'énergie absorbée pendant l'exposition à la lumière.

XVII. *Il est très probable qu'il existe ou qu'on pourra se procurer des corps phosphorescents qui émettent des lueurs ultra-rouges et ultra-violettes.*

J'ai ajouté au sulfure de calcium des traces de plusieurs autres métaux, et quoique je ne les aie pas encore étudiées d'une façon définitive, j'ai été surpris qu'un nombre assez restreint seulement de ces préparations m'ait fourni des corps, jouissant d'une phosphorescence d'une intensité notable. Je suis persuadé qu'une étude soigneuse révèlera une phosphorescence non-visible pour plusieurs préparations des sulfures alcalino-terreux, dans lesquels sont incorporés des traces d'autres métaux. Ne sachant pas si, en peu de temps, j'aurai l'occasion de poursuivre ce sujet, j'invite les chimistes à entreprendre cette étude. Considérons pour le moment le cas du sulfure de calcium contenant les électrons de bismuth. La lumière émise par cette substance a une longueur d'onde moyenne [de 0.000462 m. m. Supposons à la place de l'électron de bismuth un électron d'une masse de la moitié de celle de ce métal; alors les périodes vibratoires de cet électron auront une durée de la moitié de celle du bismuth. Il en résulte pour la lueur de cette substance fictive une longueur d'onde moyenne de 0.000231 m. m., ou en d'autres termes une phosphorescence ultra-violette. C'est par un raisonnement analogue que se déduit l'existence possible de phosphorescences ultra-rouges.

En admettant que la bande lumineuse soit produite par des électrons simples, on pourrait se demander s'il n'existe pas à la fois dans la substance (soit le sulfure de calcium *f*) une bande dans l'ultra-rouge, produite par la vibration de deux électrons accouplés.

Digitized by Google

Ou bien ne serait-il pas possible, que la phosphorescence visible mais relativement faible des sulfures de calcium, dans lesquels sont incorporés des traces d'autres métaux (manganèse, antimoine, etc.), soit causée par les vibrations de deux ou de plusieurs électrons accouplés de ces métaux, la phosphorescence de premier ordre (causée par les électrons solitaires) se trouvant dans la partie ultra-violette du spectre?

Schiedam, Octobre 1901.

Digitized by Google

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS.

A.

Page.

ALBERDA VAN EKENSTEIN (W.). Voyez: BRUYN (C. A. LOBRY DE) et ALBERDA VAN EKENSTEIN (W.).

B.

BLANKSMA (J. J.). Substitutions et transformations au moyen du bisulfure de sodium 121
—— Action réductrice du bisulfure de sodium. Préparation de m. m. dinitroazoxy- et de p. p. dinitroazobenzène 141
—— Sur la formation de tri- et tétrasulfures organiques . . 144
—— Remarque sur la constitution des polysulfures alcalins et organiques 146
—— Sur quelques dérivés aromatiques du soufre 399
—— Sur le dinitrocyanophénol symétrique et quelques-uns de ses dérivés . . . . . , 411
—— Sur le trinitroxylénol symétrique. 422
—— Sur l'influence de différents groupes sur l'oxydation des sulfures aromatiques 425
—— Voyez: BRUYN (C. A. LOBRY DE) et BLANKSMA (J. J.).
BOESEKEN (J.). Contribution à la connaissance de la réaction de Friedel et Crafts (deuxième mémoire) 102

Digitized by Google

Page.

BRUYN (C. A. LOBRY DE) et ALBERDA VAN EKENSTEIN (W). Une nouvelle classe de dérivés aldéhydiques (notamment formaliques ou méthyléniques) des oxyacides 331

BRUYN (C. A. LOBRY DE) et BLANKSMA (J. J.). Etude comparative des trois dinitrobenzènes. III. Action du monosulfure de sodium 115

BRUYN (B. R. DE). Voyez: HOLLEMAN (A. F.) et BRUYN (B. R. DE).

C.

CLEEFF (G. DOYER VAN). Démonstration de l'action de sels normaux sur des solutions qui contiennent des ions hydroxyle . 198

COOPS (G. H.). L'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur la solution aqueuse de formaldéhyde. . . . . , 267

—— L'action de l'éthyle-trioxyméthylène-chlorure sur le malonate d'éthyle sodé. 430

E.

ENKLAAR (J. E.). L'influence d'acides sur la solubilité des sels à ion de même nom. 183

G.

GRESHOFF (M.) et SACK (J.). Contribution à la connaissance des cires 65

H.

HENRY (LOUIS). Sur l'alternance de volatilité dans la série des diamines normales et primaires $(H_2Az)CH_2 \cdot (CH_2)_n \cdot CH_2(AzH)_2$ 1

—— Sur les amino-alcools 8

—— Sur quelques dérivés éthyléniques 243

—— Sur les dérivés éthyléno-éthyliques et éthyléno-acétiques . 255

HETEREN (W. J. VAN). Action du cyanure de potassium en solution alcoolique sur le chlorodinitrobenzène 1. 2. 4 107

HOLLEMAN (A. F.). Sur la structure de l'acide o. chlorodinitrobenzoïque de Kalle & Cie 235

—— et BRUYN (B. R. DE). Etudes sur la formation simultanée des produits de substitution isomères du benzène. Cinquième mémoire. Nitration des acides chloro- et bromobenzoïques ortho- et méta 206

Digitized by Google

Page.

HOLLEMAN (A. F.) et BRUYN (B. R. DE). Etudes sur la formation simultanée des produits de substitution isomères du benzène. Sixième mémoire. Nitration de l'iodobenzène 352
—— —— Sur la conductibilité électrique des acides chloro- et bromonitrobenzoïques 360

J.

JONG (A. W. K. DE). L'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide pyruvique (premier mémoire) 81
—— Les transformations des sels de l'acide pyruvique . . . 365

K.

KLEY (P.). Examen microchimique du thé et quelques observations sur la caféine. 344
KOCK (A. C. DE). Sur la substitution du groupe nitro par oxyméthyle dans le dinitrochlorobenzène 1. 3. 5 111
KOSTER (J.) et STORK (S. J.). Sur l'identité des oxydes de mercure rouge et jaune 394

L.

LULOFS (P. K.). La vitesse de substitution d'un halogène par un oxyalkyle dans quelques corps nitrohalogénés aromatiques 292

P.

PEETERS (EDGAR). Sur l'isopropanol-amine $CH_3 . CH(OH) . CH_2 . (AzH_2)$ 259

R.

REYMENANT (M. L. VAN). Sur l'acétone méthyl-éthylique $CH_3 . CO . CH_2 . CH_3$ 27

S.

SACK (J.). Voyez: GRESHOFF (M.) et SACK (J.).
SCHERPENZEEL (L. VAN). L'action de l'acide azotique réel sur les trois acides toluiques et sur quelques-uns de leurs dérivés . 149
—— Rectification 328
SERVAIS (M. L.). Sur les acides valériques α-chlorés 42
SJOLLEMA (B.). L'isosulfocyanate des graines de Brassica napus 237

Digitized by Google

Page.
SPRING (W.) Sur la densité de l'iodure cuivreux 79
STORK (S. J.). Voyez: KOSTER (J.) et STORK (S. J.).

V.

VISSER (L. E. O. DE). Sur la dépuration des gaz 388
—— Essai d'une théorie sur la phosphorescence de longue durée, spécialement sur celle des sulfures alcalino-terreux. . 435

Digitized by Google

461

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES.

A.

Acétone méthyl-éthylique. Sur l'acétone méthyl-éthylique $CH_3 . CO . CH_2 . CH_3$. L. van Reymenant. 27—41.

[Action du chlore, 28. Action du brome, 31. Alcools cétoniques, 32. Nitriles acétoniques ou acétones nitrilées, 35.]

Acide chlorodinitrobenzoïque. $C_7H_3O_6Az_2Cl$. Sur la structure de l'acide orthochlorodinitrobenzoïque de Kalle et Co. A. F. Holleman. 235—236.

Acide β-iso-malique. $C_4H_6O_5$.

Acide mésitylglycolique. $C_{11}H_{14}O_3$.

Acide parapyruvique. $(C_3H_4O_3)_3$ (?). A. W. K. de Jong. Préparation et propriétés du parapyruvate de baryte, 373.

Acide pseudocumylglyoxylique. $C_{11}H_{12}O_3$.

Acide pyruvique. $C_3H_4O_3$. L'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide pyruvique. A. W. K. de Jong. 81—101.

[Introduction, 81. Préparation de l'α-γ-lactone de l'acide α-céto-γ-oxybutane-α-γ-dicarbonique, 87. Poids moléculaire, 93. Hydrazone, 94. Sel de baryum, 98. Sels de baryum de l'acide α-céto-γ-oxybutane-α-γ-dicarbonique, 99 et 100.]

—— Les transformations des sels de l'acide pyruvique. A. W. K. de Jong. 365—387.

[Introduction, 365. Partie expérimentale. I. Préparation du parapyruvate de baryte, 373. II. Décomposition du parapyruvate de baryte par de l'eau bouillante, 376. III. Solubilité et décomposition de l'hydrazone de l'acide pyruvique en solution aqueuse,

Digitized by Google

378. IV. Détermination de la quantité de l'hydrazone de l'acide pyruvique, obtenue par décomposition du parapyruvate de baryte par de l'eau bouillante, 381. V. Détermination de la quantité de l'eau de cristallisation du parapyruvate de baryte, 384. VI. Le sel basique du parapyruvate de baryte, 385. VII. Quelques propriétés du parapyruvate de baryte, 386. VIII. Résumé, 386].

Acide toluique. $C_8H_8O_2$. L'action de l'acide azotique réel sur les trois acides toluiques et sur quelques-uns de leurs dérivés. L. van Scherpenzeel. 149—182.

[Introduction, 149. I. Acide paratoluique. Préparation de l'acide et de ses dérivés, 155. Nitration à 0°, 158. Nitration à la température ordinaire, 159. II. Acide métatoluique. Préparation de l'acide et de ses dérivés, 160. Dérivés des acides nitrés, 163. Nitration à 0°, 165. Nitration à la température ordinaire, 167. III. Acide orthotoluique. L'acide et ses dérivés, 168. Dérivés des acides nitrés, 170. Nitration à 0°, 173. Nitration à la température ordinaire, 175. — Discussion des résultats, 176.]

Acide valérique α chloré. $C_5H_9O_2Cl$. Sur les acides valériques α chlorés. L. Servais. 42—64.

[Acide valérique normal α chloré, 44. Chlorure, 46. α Chlorovalérate d'éthyle, 47. Nitrile isopropylique α chloré, 50. Acide isovalérique α chloré, 51. Chlorure, 53. Isovalérate d'éthyle α chloré, 54. Nitrile méthyl-éthyl-acétique α chloré, 56. Acide méthyl-éthyl-acétique α chloré, 58. Chlorure, 59. Méthyl-éthyl-acétate d'éthyle α chloré, 60.]

Acide triméthylbenzoïque. $C_{10}H_{12}O_2$.

Amino-alcools. Sur les amino-alcools. L. Henry. 8—26.

[Introduction, 8. Hydrogénation des nitriles-alcools, 10. Hydrogénation des alcools nitrés, 14. Sur la volatilité des amino-alcools, 15. Détermination de l'influence de $—AzH_2$ sur le caractère alcool, 22. Des oxydes glycoliques, 25].

B.

Bisulfure d'allyle. $C_6H_{10}S_2$.

Bisulfure de benzyle. $C_{14}H_{14}S_2$.

Brassica napus. L'isosulfocyanate des graines de Brassica napus. B. Sjollema. 237—247.

[Préparation des graines de Brassica napus de l'isosulfocyanate de crotonyle].

Digitized by Google

Bromodinitrobenzène. Voyez: *Vitesse de substitution.*
Butanol-amine. $C_4H_{11}OAz$.

C.

Caféine. Voyez: *Thé.*
Chlorodinitrobenzène. $C_6H_3O_4Az_2Cl$. Action du cyanure de potassium en solution alcoolique sur le chlorodinitrobenzène 1. 2. 4. W. J. van Heteren. 107—110.
—— Sur la substitution du groupe nitro par oxyméthyle dans le dinitrochlorobenzène 1. 3. 5. A. C. de Kock. 111—114.
Chlorodinitrobenzène. Voyez: *Vitesse de substitution.*
Cire. Contribution à la connaissance des cires. M. Greshoff et J. Sack. 65—78.
[I. Sur la cire du bananier ou pisang (Cera Musae). II. Sur la cire de gondang (Cera Fici). III. Sur la distillation sèche de la cire].
Conductibilité électrique. Sur la conductibilité électrique des acides chloro- et bromonitrobenzoïques. A. F. Holleman et B. R. de Bruyn. 361—364.

D.

Diamines. Voyez: *Volatilité.*
Dinitrobenzène. $C_6H_4O_4Az_2$. Etude comparative des trois dinitrobenzènes. C. A. Lobry de Bruyn et J. J. Blanksma. Action du monosulfure de sodium, 115—120.
[I. Orthodinitrobenzène et Na_2S, 116. II. Métadinitrobenzène et Na_2S, 118. III. Paradinitrobenzène et Na_2S, 119].
Dinitrocyanophénol. $C_7H_3O_5Az_3$. Sur le dinitrocyanophénol 2. 4. 6. 1. et quelques-uns de ses dérivés. J. J. Blanksma. 411—421.
[Oxyéthyldinitrobenzonitrile, 412. Dinitroamidobenzonitrile, 413. Dinitrocyanohydrazobenzène, 414. Dinitrocyanophénylhydroxylamine, 415. Dinitrocyanophénol, 416. Chlorodinitrocyanobenzène, 418. Dinitrocyanodiphénylamine, 419. Tétranitrodicyanodiphénylsulfure, 420].
Dinitrodiphénylsulfone. $C_{12}H_8O_6Az_2S$.
Dinitrodiphénylsulfoxyde. $C_{12}H_8O_5Az_2S$.
Dinitrodiphénylsulfure. $C_{12}H_8O_4Az_2S$.

Digitized by Google

E.

Ether dioxy-éthylique-diméthylique. $C_6H_{14}O_3$.
Ether méthylène diéthylique. $C_5H_{12}O_2$.
Ethyle-trioxyméthylène-chlorure. $C_5H_{11}O_3Cl$.

F.

Formaldéhyde. CH_2O. L'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur la solution aqueuse de formaldéhyde. G. H. Coops. 267—291.

[I. La préparation de l'alcool chloro-méthylique suivant les indications de Loesekann, 268. II. Le produit primitif de l'action de HCl sur la solution de formaldéhyde, 273. III. Décomposition par l'eau du produit de l'action de HCl sur la solution de formaldéhyde, 274. IV. L'action de la potasse caustique sur le produit de l'action de HCl sur la solution de formaldéhyde, 277. V. L'action de l'alcool éthylique sur le produit de l'action de HCl sur la solution aqueuse de formaldéhyde, 278. VI. Abrégé des résultats, 288. Appendice, 290].

G.

Gaz. Sur la dépuration des gaz. L. E. O. de Visser. 388—393.
Glycol. $C_2H_6O_2$. Sur quelques dérivés éthyléniques. Louis Henry. 243—254.

[Préparation du bromo-acétate d'éthyléne, 244, de l'iodo-acétate d'éthylène, 247, de la monobromhydrine éthylénique, 249, de l'iodhydrine éthylénique, 253].

I.

Iododinitrobenzène. Voir: *Vitesse de substitution.*
Iodure cuivreux. Sur la densité de l'iodure cuivreux. W. Spring 79—80.
Isopropanol-amine. C_3H_9OAz. Sur l'isopropanolamine $H_3C.CH(OH).CH_2(AzH_2)$. Edgar Peeters. 259—265.

[Préparation de l'isopropanolamine, 260. Propriétés, 261. Dérivés, 264].
Isosulfocyanate de crotonyle. C_5H_7AzS.

M.

Méthylacétylcarbinol. $C_4H_8O_2$.
Monobromhydrine éthylénique. C_2H_5OBr.

Digitized by Google

N.

Nitration. Nitration des acides chloro- et bromobenzoïques ortho et méta. A. F. Holleman et B. R. de Bruyn. 206—234.

[I. Préparation et purification des acides. Nitration de l'acide orthochlorobenzoïque, 207. Préparation de l'acide orthobromobenzoïque, 210. Nitration de l'acide orthobromobenzoïque, 210. Préparation de l'acide métachlorobenzoïque et sa nitration, 212. Propriétés de l'acide nitrométachlorobenzoïque, 213. Préparation de l'acide métabromobenzoïque, 214. Nitration de l'acide métabromobenzoïque, 215. Propriétés de l'acide nitrométabromobenzoïque, 216. — II. Détermination quantitative des isomères. Nitration quantitative des acides halogénés, 217. Méthode de dosage des isomères, 219. — III. Discussion des résultats, 225. — IV. Sur les règles de substitution dans le noyau benzénique, 229].

—— Nitration de l'iodobenzène. A. F. Holleman et B. R. de Bruyn. 352—359.

[Préparation de l'ortho-, du para- et du métanitroiodobenzène, 353—354. Poids spécifiques des trois nitroiodobenzènes à 155°, 354. Points de solidification et point eutectique de mélanges des isomères ortho et para, 354. Nitration quantitative de l'iodobenzène à 0° et —30°, 355].

Nitrile acétyl-méthyl-malonique. C_6H_6OAz.

Nitrile propionique α-acétylé. C_5H_7OAz.

O.

Oxyacides. Une nouvelle classe de dérivés aldéhydiques (notamment formaliques ou méthyléniques) des oxyacides. C. A. Lobry de Bruyn et W. Alberda van Ekenstein. 331—343.

[1. Acide d. tartrique et ses isomères, 333. 2. Acide citrique, 338. 3. Acide malique, 339. 4. Acide lactique, 340. 5. Acide glycolique, 340. 6. Acide glycérique, 340. 7. Acide d. saccharique, 340. 8. Acide l. gulonique, 341. Expériences avec l'acétaldéhyde, 342; avec le benzaldéhyde, 343].

Oxyde de mercure. Sur l'identité des oxydes de mercure rouge et jaune. J. Koster et S. J. Stork. 394—397.

Digitized by Google

P.

Phosphorescence. Essai d'une théorie sur la phosphorescence de longue durée, spécialement sur celle des sulfures alcalino-terreux. L. E. O. de Visser. 435—456.

Polysulfures. Remarque sur la constitution des polysulfures alcalins et organiques. J. J. Blanksma. 146.

Propionyl-acétonitrile. C_5H_7OAz.

Propionylcarbinol. $C_4H_8O_2$.

R.

Réaction de Friedel en Crafts. Contribution à la connaissance de la réaction de Friedel et Crafts. J. Boeseken. 102—106.

S.

Solubilité. Influence d'acides sur la solubilité des sels à ion de même nom. J. E. Enklaar. 183—197.

Solution. Démonstration de l'action de sels normaux sur des solutions qui contiennent des ions hydroxyle. G. Doyer van Cleeff. 198—205.

T.

Tétranitrodiphénylsulfure. $C_{12}H_6O_8Az_4S$.

Thé. Examen microchimique du thé et quelques observations sur la caféine. P. Kley. 344—351.

Thio-urée de crotonyle. $C_5H_{10}Az_2S$.

Triméthylène. Sur les dérivés éthyléno-éthyliques et éthyléno-acétiques. Louis Henry. 255—258.

[Préparation de l'amine éthyléno-éthylique, 256, du triméthylène-carbinol, 256, du chlorure éthyléno-acétique, 256].

Triméthylène-carbinol. C_4H_8O.

Trinitrodiphénylsulfure. $C_{12}H_7O_6Az_3S$.

Trinitroxylénol. $C_8H_7O_7Az_3$. Sur le trinitroxylénol symétrique. J. J. Blanksma. 422—424.

V.

Vitesse de substitution. La vitesse de substitution d'un halogène par un oxyalkyle dans quelques corps nitrohalogénés aromatiques. P. K. Lulofs. 292—327.

Digitized by Google

[Introduction, 292. — I. Chlorodinitrobenzène (1. 2. 4.) et éthylate de sodium, 298. — II. Chlorodinitrobenzène et méthylate de sodium, 304. — III. Bromodinitrobenzène (1. 2. 4.) et éthylate de sodium, 309. — IV. Bromodinitrobenzène (1. 2. 4) et méthylate de sodium, 318. — V. Iododinitrobenzène (1. 2. 4.) et éthylate de sodium, 318. — VI. Expériences avec plusieurs autres corps nitrés aromatiques, 319. — VII. Discussion des résultats et résumé des conclusions, 324].

Volatilité. Sur l'alternance de volatilité dans la série des diamines normales et primaires $(H_2Az)CH_2 — (CH_2)_n — CH_2(AzH_2)$. L. Henry. 1—7.

—— Sur la volatilité des amino-alcools. L. Henry. 15—22.

Digitized by Google

TABLE DES FORMULES DES SUBSTANCES ORGANIQUES.

On trouve sous la formule d'un acide ses dérivés, tels que ses sels, l'éther méthylique, le chlorure, l'amide, la méthylamide etc., et de même sous celle d'une aldéhyde sa phénylhydrazone etc.

Groupe C_2.

2. II.

$C_2H_4O_3$. Acide glycolique. *C. A. Lobry de Bruyn et W. Alberda van Ekenstein.* Combinaison méthylénique, 340.

2 III.

$C_2H_3OCl + AlCl_3$. *J. Boeseken.* 104.

C_2H_5OBr. Monobromhydrine éthylénique. *Louis Henry.* Préparation, 249.

C_2H_5OI. Iodhydrine éthylénique. *Louis Henry.* Préparation, 253.

Groupe C_3.

3. II.

$C_3H_4O_3$. Acide pyruvique. L'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide pyruvique. *A. W. K. de Jong.* 81—101.

Digitized by Google

$C_3H_6O_3$. Acide l-lactique. *C. A. Lobry de Bruyn et W. Alberda van Ekenstein.* Combinaison méthylénique, 340.

$C_3H_8O_4$. Acide glycérique. *C. A. Lobry de Bruyn et W. Alberda van Ekenstein.* Combinaison méthylénique, 340.

3. III.

C_3H_9OAz Isopropanolamine. *L. Henry.* Préparation, 14. Isopropanolamine. *Edgar Peeters.* Préparation, 260. Propriétés, 261. Dérivé dibenzoïque, 264. Chlorhydrate, 264. Sel double du chlorhydrate avec le chlorure platinique, 264. Combinaison de l'amine avec l'acide picrique, 265.

Groupe C_4.

4. II.

$C_4H_6O_5$. Acide malique. *C. A. Lobry de Bruyn et W. Alberda van Ekenstein.* Combinaison méthylénique, 339. Acide β-iso-malique. *G. H. Coops.* Préparation des sels de calcium et de plomb, 430.

$C_4H_6O_6$. Acide d-tartrique. *C. A. Lobry de Bruyn et W. Alberda van Ekenstein.* Combinaison diméthylénique, 334.

Acide l-tartrique. *C. A. Lobry de Bruyn et W. Alberda van Ekenstein.* Combinaison diméthylénique, 336.

Acide tartrique racémique. *C. A. Lobry de Bruyn et W. Alberda van Ekenstein.* Combinaison diméthylénique, 336.

Acide antitartrique. *C. A. Lobry de Bruyn et W. Alberda van Ekenstein.* Combinaison diméthylénique, 337.

C_4H_8O. Acétone méthyl-éthylique. *L. van Reymenant.* 27.

$C_4H_8O_2$. Méthylacétylcarbinol. *L. van Reymenant.* Préparation et propriétés, 34. Acétate, 32.

Propionylcarbinol. *L. van Reymenant.* Préparation et propriétés, 34. Acétate, 33.

Triméthylène-carbinol. *Louis Henry.* Préparation, 256.

Digitized by Google

C_4H_9Az. Amine éthyléno-éthylique. *Louis Henry*. Préparation, 256.

4. III.

C_4H_5OCl. Chlorure éthyléno-acétique. *Louis Henry*. Préparation, 256.

$C_4H_6O_4S_2$. Acide dithioglycolique. *J. J. Blanksma*. 136.

C_4H_7OCl. Méthyl-éthyl-acétone α chlorée. *L. van Reymenant*. Préparation, 29.

Méthyl-éthyl-acétone β chlorée. *L. van Reymenant*. Préparation, 29.

C_4H_7OBr. Méthyl-éthyl-acétone α bromée. *L. van Reymenant*. Préparation, 31.

Méthyl-éthyl-acétone β bromée. *L. van Reymenant*. Préparation, 31.

$C_4H_7O_2Br$. Bromo-acétate d'éthylène. *Louis Henry*. Préparation, 244.

$C_4H_7O_2I$. Iodo-acétate d'éthylène. *Louis Henry*. Préparation, 247.

$C_4H_{11}OAz$. Butanol-amine. *Louis Henry*. Préparation, 12. Dibenzoate, 13.

Groupe C_5.

5. II.

$C_5H_8O_3$. Acide propionique α acétylé. *L. van Reymenant*. Préparation et propriétés, 40.

$C_5H_{12}O_2$. Ether méthylène diéthylique. *G. H. Coops*. Préparation, 283.

5. III.

C_5H_7OAz. Nitrile propionique α acétylé. *L. van Reymenant*. Préparation et propriétés, 35. Dérivé méthylique, 37. Dérivé chloré, 38. Dérivé bromé, 39.

Propionyl-acétonitrile. *L. van Reymenant*. Préparation et propriétés, 41.

$C_5H_7O_3Cl$. Acide propionique α chloro-acétylé. *L. van Reymenant*. Préparation et propriétés, 40.

$C_5H_7O_3Br$. Acide propionique α bromo-acétylé. *L. van Reymenant*. Préparation et propriétés, 40.

Digitized by Google

C_5H_7AzS. Isosulfocyanate de crotonyle. *B. Sjollema*. Préparation des graines de Brassica napus, 238

C_5H_9AzCl. Nitrile valérique normal α chloré. *L. Servais*. Préparation et propriétés, 44.

Nitrile isovalérique α chloré. *L. Servais*. Préparation et propriétés, 50.

Nitrile méthyl-éthyl-acétique α chloré. *L. Servais*. Préparation et propriétés, 56.

C_5H_9AzBr. Nitrile isopropylique α bromé. *L. Servais*. Préparation et propriétés, 51.

$C_5H_9O_2Cl$. Acide valérique normal α chloré. *L Servais*. Préparation et propriétés, 44. Chlorure, 46. Ether éthylique, 47.

Acide isovalérique α chloré. *L. Servais*. Préparation et propriétés, 51. Chlorure, 53. Ether éthylique, 54.

Acide méthyl-éthyl-acétique α chloré. *L. Servais*. Préparation et propriétés, 58. Chlorure, 59. Ether éthylique, 60.

$C_5H_{10}Az_2S$. Thio-urée de crotonyle. *B. Sjollema*. Préparation, 240.

$C_5H_{11}O_3Cl$. Ethyle-trioxyméthylène-chlorure. *G. H. Coops*. Préparation, 286.

Groupe C_6.

6. II.

$C_6H_6O_5$. α-γ-Lactone de l'acide α-céto-γ-oxybutane-α-γ-dicarbonique. *A. W. K. de Jong*. Préparation, 87. Poids moléculaire, 93. Hydrazone, 94. Sel de baryum, 98.

$C_6H_8O_6$. Acide α-céto-γ-oxybutane-α-γ-dicarbonique. *A. W. K. de Jong*. Sel barytique acide, 99. Sel barytique neutre, 100. Hydrazone, 100.

$C_6H_9O_7$. Acide citrique. *C. A. Lobry de Bruyn et W. Alberda van Ekenstein*. Combinaison méthylénique, 338.

$C_6H_{10}O_8$. Acide d-saccharique. *C. A. Lobry de Bruyn et W. Alberda van Ekenstein*. Combinaison triméthylénique, 340.

$C_6H_{10}S_2$. Bisulfure d'allyle. *J. J. Blanksma*. 134.

Digitized by Google

$C_6H_{12}O_7$. Acide l-gulonique. *C. A. Lobry de Bruyn et W. Alberda van Ekenstein*. Combinaison méthylénique, 341.

$C_6H_{14}O_3$. Ether dioxy-éthylique-diméthylique. *G. H. Coops*. Préparation, 284.

6. III.

$C_6H_4O_4Az_2$. o-Dinitrobenzène. *C. A. Lobry de Bruyn et J. J. Blanksma*. Action du sulfure de sodium, 116.
—— *J. J. Blanksma*. Action du bisulfure de sodium, 124, du sulfure d'ammonium, 126.
m. Dinitrobenzène. *C. A. Lobry de Bruyn et J. J. Blanksma*. Action du sulfure de sodium, 118.
p. Dinitrobenzène. *C. A. Lobry de Bruyn et J. J. Blanksma*. Action du sulfure de sodium, 119.

C_6H_6OAz. Nitrile acétyl-méthyl-malonique. *L. van Reymenant*. Préparation et propriétés, 39.

6. IV.

$C_6H_3O_4Az_2Cl$. Chlorodinitrobenzène 1. 2. 4. *W. J. van Heteren* 107.
—— 1. 3. 5. *A. C. de Kock*. 112.

$C_6H_5O_2AzS$. Orthonitrothiophénol. *J. J. Blanksma*. Préparation, 400.
Paranitrothiophénol. *J. J. Blanksma*. Ether méthylique, 403. Ether éthylique, 404.

$C_6H_5O_5AzS$. Acide p.nitrobenzènesulfonique. *J. J. Blanksma*. Préparation, 129. Chlorure, 129. Sulfamide, 129.

6. V.

$C_6H_4O_2AzClS$. Parachloro-orthonitrothiophénol. *J. J. Blanksma*. Préparation, 400.

$C_6H_4O_2AzBrS$. Parabromo-orthonitrothiophénol. *J. J. Blanksma*. Préparation, 401.

Groupe C_7.

7. III.

$C_7H_3O_5Az_3$. Dinitrocyanophénol 2. 4. 6. 1. *J. J. Blanksma*. Préparation et propriétés, 416. Combinaison avec la naphtaline 417, l'anthracène 417, la strychnine, 417.

Digitized by Google

$C_7H_4O_4Az_4$. Dinitroamidobenzonitrile 3. 5. 6. 1. *J. J. Blanksma.* Préparation, 413.

$C_7H_4O_5Az_4$. Dinitrocyanophénylhydroxylamine 2. 4. 6. 1. *J. J. Blanksma.* Préparation, 415.

$C_7H_5O_2Cl$. Acide métachlorobenzoïque. *A. F. Holleman et B. R. de Bruyn.* Préparation, 212.

$C_7H_5O_2Br$. Acide orthobromobenzoïque. *A. F. Holleman et B. R. de Bruyn.* Préparation, 210.

Acide métabromobenzoïque. *A. F. Holleman et B. R. de Bruyn.* Préparation, 214.

7. IV.

$C_7H_3O_4Az_2Cl$. Chlorodinitrocyanobenzène 1. 4. 6. 2. *J. J. Blanksma.* Préparation, 418.

$C_7H_3O_6Az_2Cl$. Acide chlorodinitrobenzoïque. (CO_2 . Cl . AzO_2 . AzO_2 = 1. 2. 3. 5). *A. F. Holleman.* Préparation et structure, 235.

$C_7H_4O_4AzCl$. Acide chloronitrobenzoïque (CO_2H . Cl . AzO_2 = 1. 2. 5). *A. F. Holleman et B. R. de Bruyn.* Préparation, 208; Conductibilité électrique, 361.

Acide chloronitrobenzoïque (CO_2H . Cl . AzO_2 = 1. 2. 3). *A. F. Holleman et B. R. de Bruyn.* Préparation, 208; Conductibilité électrique, 361.

Acide chloronitrobenzoïque (CO_2H . Cl . AzO_2 = 1. 3. 6). *A. F. Holleman et B. R. de Bruyn.* Préparation, 213; Conductibilité électrique, 361.

Acide chloronitrobenzoïque (CO_2H . Cl . AzO_2 = 1 : 3 : 2). *A. F. Holleman et B. R. de Bruyn.* Conductibilité électrique, 361.

$C_7H_4O_4AzBr$. Acide bromonitrobenzoïque (CO_2H, Br, AzO_2 = 1, 2, 5). *A. F. Holleman et B. R. de Bruyn.* Préparation, 211; conductibilité électrique, 361.

Acide bromonitrobenzoïque (CO_2H, Br, AzO_2 = 1, 2, 3.) *A. F. Holleman et B. R. de Bruyn.* Préparation 211; Conductibilité électrique, 362.

Acide bromonitrobenzoïque (CO_2H, Br, AzO_2 = 1, 3, 6.) *A. F. Holleman et B. R. de Bruyn.* Préparation, 215; conductibilité électrique, 362.

Digitized by Google

Acide bromonitrobenzoïque (CO_2H, Br, AzO_2 = 1, 3, 2). *A. F. Holleman et B. R. de Bruyn.* Préparation, 215; conductibilité électrique, 362.

$C_7H_5O_6Az_3S$. Trinitrothioanisol (2. 4. 6. 1). *J. J. Blanksma.* Préparation, 427.

$C_7H_5O_7Az_2S$. Trinitrophénylméthylsulfoxyde. *J. J. Blanksma.* Préparation, 427.

$C_7H_6O_3AzCl$. Chloronitrométhoxybenzène. *A. C. de Kock.* 114.

7. V.

$C_7H_6O_2AzClS$. Parachloro-orthonitrothioanisol. *J. J. Blanksma.* Préparation, 404.

$C_7H_6O_2AzBrS$. Parabromo-orthonitro-thioanisol. *J. J. Blanksma.* Préparation, 405.

Groupe C_8.

8. II.

$C_8H_8O + AlCl_3$. *J. Boeseken.* 104.

$C_8H_8O_2$. Acide paratoluique. *L. van Scherpenzeel.* Préparation de l'acide, 155. Ether méthylique, 156. Anhydride, 156. Amide, 156. Monométhylamide, 157. Diméthylamide, 157. Nitration de l'acide et de ses dérivés à 0°, 158; à la température ordinaire, 159.

Acide métatoluique. *L. van Scherpenzeel.* Préparation de l'acide, 160. Chlorure, 162. Ether méthylique, 162. Amide, 162. Méthylamide, 163. Diméthylamide, 163.

Acide orthotoluique. *L. van Scherpenzeel.* Préparation de l'acide, 168. Chlorure, 169. Ether méthylique, 169. Amide, 170. Méthylamide, 170. Diméthylamide, 170.

8. III.

$C_8H_4O_2S$. Anhydride de l'acide thiophtalique. *J. J. Blanksma.* 138.

$C_8H_6O_6Az_2$. Acide 4. 6. dinitro-orthotoluique. *L. van Scherpenzeel.* Préparation, 175. Ether méthylique, 175.

$C_8H_7O_4Az$. Acide 2-nitroparatoluique. *L. van Scherpenzeel.* Préparation de l'acide, 158. Ether méthylique,

Digitized by Google

158. Amide, 158. Monométhylamide, 159. Diméthylamide, 159.

Acide 4-nitrométatoluique. *L. van Scherpenzeel.* Chlorure, 163. Ether méthylique, 163, 165. Amide, 164, 166. Méthylamide, 164, 166. Diméthylamide, 164, 166. Préparation de l'acide, 165.

Acide 4-nitro-orthotoluique. *L. van Scherpenzeel.* Chlorure, 170. Ether méthylique, 171. Amide, 171. Méthylamide, 171. Diméthylamide, 171. Préparation de l'acide, 173.

Acide 6-nitro-orthotoluique. *L. van Scherpenzeel.* Chlorure, 172. Ether méthylique, 172. Amide, 172. Méthylamide, 172. Diméthylamide, 172. Préparation de l'acide, 173.

$C_8H_7O_7Az_3$. Trinitroxylénol symétrique. *J. J. Blanksma.* Préparation et propriétés, 423.

8. IV.

$C_8H_5O_3Az_2Cl$. Ether méthylique du nitrile de l'acide chloronitrosalicylique. *W. J. van Heteren.* 109.

Groupe C_9.

9. III.

$C_9H_7O_5Az_2$. Oxyéthyldinitrobenzonitrile 6. 3. 5. 1. *J. J. Blanksma.* Préparation, 412.

9. IV.

$C_9H_7O_3Az_2Cl$. Ether éthylique du nitrile de l'acide chloronitrosalicylique. *W. J. van Heteren.* 108.

Groupe C_{10}.

10. II.

$C_{10}H_{12}O_2$. Acide triméthylbenzoïque. *L. van Scherpenzeel.* 328.

Groupe C_{11}.

11. II.

$C_{11}H_{12}O_3$. Acide pseudocumylglyoxylique. *L. van Scherpenzeel.* Préparation et propriétés, 329.

Digitized by Google

$C_{11}H_{14}O_3$. Acide mésitylglycolique. *L. van Scherpenzeel.* 328.

Groupe C_{12}.

12. III.

$C_{12}H_8O_4Az_4$. p. p. Dinitroazobenzène. *J. J. Blanksma.* 142.

$C_{12}H_8O_5Az_4$. m. m. Dinitroazoxybenzène. *J. J. Blanksma.* 141.

12. IV.

$C_{12}H_4O_8Az_4S_2$. Tétranitrodiphényldisulfure. *J. J. Blanksma.* 130.

$C_{12}H_6O_8Az_4S$. o. o. p. p. Tétranitrodiphénylsulfure. *J. J. Blanksma.* Préparation, 408; transformation en sulfone, 425.

$C_{12}H_7O_6AzS$. o. o. p. Trinitrodiphénylsulfure. *J. J. Blanksma.* Préparation, 405.

o. p. p. Trinitrodiphénylsulfure *J. J. Blanksma.* Préparation, 406.

$C_{12}H_8O_4Az_2S$. o. o. Dinitrodiphénylsulfure. *C. A Lobry de Bruyn et J. J. Blanksma.* 117.

$C_{12}H_8O_4Az_2S_2$. o. o. Dinitrodiphényldisulfure. *J. J. Blanksma.* 125, 127.

p. p. Dinitrodiphényldisulfure. *J. J. Blanksma.* Préparation, 128. Oxydation, 129.

$C_{12}H_8O_4Az_2S_3$. o. o. Dinitrodiphényltrisulfure. *J. J. Blanksma.* 144.

$C_{12}H_8O_4Az_2S_4$. o. o. Dinitrodiphényltétrasulfure. *J. J. Blanksma.* 144.

$C_{12}H_8O_5Az_2S$. o. o. Dinitrodiphénylsulfoxyde. *C. A. Lobry de Bruyn et J. J. Blanksma.* 117.

$C_{12}H_8O_6Az_2S$. o. o. Dinitrodiphénylsulfone. *C. A. Lobry de Bruyn et J. J. Blanksma.* 118.

12. V.

$C_{12}H_6O_4Az_2Cl_2S_2$. 4. 4'. dichloro- 2. 2'. dinitrodiphényldisulfure. *J. J. Blanksma.* 131.

5. 5'. dichloro- 2. 2'. dinitrodiphényldisulfure. *J. J. Blanksma.* 133.

Digitized by Google

$C_{12}H_6O_4Az_2Br_2S$. p. p. Dinitro-o. o. dinitrodiphénylsulfure. *J. J. Blanksma*. 401.

$C_{12}H_6O_4Az_2Br_2S_2$. 4. 4'. dibromo- 2. 2'. dinitrodiphényldisulfure. *J. J. Blanksma*. 132.

$C_{12}H_6O_5Az_2Br_2S$. Dibromodinitro- (4. 4'. 2. 2'.) diphénylsulfoxyde. *J. J. Blanksma*. Préparation, 402.

$C_{12}H_6O_6Az_3ClS$. p. Chloro- o. o. p. trinitrodiphénylsulfure. *J J. Blanksma*. Préparation, 407.

$C_{12}H_6O_6Az_3BrS$. p. Bromo- o. o. p. trinitrodiphénylsulfure. *J. J. Blanksma*. Préparation, 406.

$C_{12}H_6O_7Az_3BrS$. p. Bromo- o. o. p. trinitrodiphénylsulfoxyde. *J. J. Blanksma*. Préparation, 407.

$C_{12}H_7O_4Az_2BrS$. p. Bromo- o. o. dinitrodiphénylsulfure. *J. J. Blanksma*. Préparation, 407.

Groupe C_{13}.

13. III.

$C_{13}H_6O_4Az_4$. Dinitrocyanodiphénylamine. 4. 6. 2. *J. J. Blanksma*. Préparation, 419.

$C_{13}H_5O_4Az_5$. Dinitrocyanohydrazobenzène 2. 4. 6. *J. J Blanksma*. 414.

Groupe C_{14}.

14. II.

$C_{14}H_{14}S_2$. Bisulfure de benzyle. *J. J. Blanksma*, 137.

14. IV.

$C_{14}H_4O_8Az_6S$. Tétranitrodicyanodiphénylsulfure 4. 6. 4'. 6'. 2. 2'. *J. J. Blanksma*. Préparation, 420; oxydation, 428.

$C_{14}H_{10}O_8Az_4S$. Tétranitrodiméthyldiphénylsulfure 2. 4. 2'. 4'. 6. 6'. *J. J. Blanksma*. Préparation et propriétés, 429.

$C_{14}H_{12}O_4Az_2S_2$. Bisulfure de benzyle binitré. *J. J. Blanksma*. 137.

Groupe C_{16}.

16. III.

$C_{16}H_{15}O_3Az$. Dibenzoate de l'éthanolamine. *L. Henry*. Préparation, 15.

Digitized by Google

Groupe C_{19}.

19. IV.

$C_{19}H_{14}O_4Az_2S_2$. p. Nitrophénylmercaptal du benzaldéhyde. *J. J. Blanksma*. Préparation, 403.

Groupe C_{20}.

20. III.

$C_{20}H_{10}O_3S_2$. *J. J. Blanksma*. 138.

$C_{20}H_{12}O_3S_2$. Thiofluorescéine. *J. J. Blanksma*. Ether dinitrophénylique, 408.

Digitized by Google

ERRATA.

Page 335, ligne 7 en remontant; *lire*: 240° *au lieu de*: 220°.

Digitized by Google

BLANK

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google